



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE**

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**STUDIUM DIELEKTRICKÝCH VLASTNOSTÍ STRUKTUR  
TENKÝCH VRSTEV ORGANICKÝCH MATERIÁLŮ**

STUDY OF DIELECTRICAL PROPERTIES OF ORGANIC MATERIAL THIN FILMS

**DIZERTAČNÍ PRÁCE**

DOCTORAL THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Ing. Jan Pospíšil

**ŠKOLITEL**

SUPERVISOR

prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

**BRNO 2016**



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

## Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	<b>FCH-DIZ0137/2015</b>	Akademický rok: <b>2015/2016</b>
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	<b>Ing. Jan Pospíšil</b>	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (P2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808V016)	
Vedoucí práce	<b>prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.</b>	
Konzultanti:		

### Název dizertační práce:

Studium dielektrických vlastností struktur tenkých vrstev organických materiálů

### Zadání dizertační práce:

- 1) shrnutí současného stavu organické elektroniky v oblasti fotovoltaických panelů (možnosti využití organických materiálů v organických solárních článcích, jejich depozice a charakterizace)
- 2) příprava nízkomolekulárních organických solárních článků s objemovým heteropřechodem
- 3) studium transportních procesů a dějů probíhajících na rozhraní aktivní vrstva/kontakt připravených vzorků
- 4) analýza elektrických signálů získaných ze stejnosměrných a střídavých měření, tj. vyhodnocení měřených V-A charakteristik a impedančních spekter

### Termín odevzdání dizertační práce: 31.8.2016

Dizertační práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

-----  
Ing. Jan Pospíšil  
Student(ka)

-----  
prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.  
Vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2015

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Dizertační práce je zaměřena na studium elektrických a zejména dielektrických vlastností tenkých vrstev organických materiálů, které mohou nacházet své uplatnění v organické elektronice a dalších odvětvích. Teoretická část se věnuje využití organických materiálů v organických fotovoltaiických článcích, způsobům jejich depozice a metodám charakterizace. Jsou zde dále popsány teoretické poznatky o dielektrické spektroskopii včetně metod stanovení fyzikálních vlastností a vyhodnocení experimentálních dat. Experimentální část se věnuje studiu nízkomolekulárních organických solárních článků s objemovým heteropřechodem složeného z elektron donorní molekuly DPP(TBFu)<sub>2</sub> a elektron akceptorních derivátů fullerenu PC<sub>60</sub>BM, PC<sub>70</sub>BM a TC<sub>60</sub>BM. Experimentální část je rozdělena na dvě hlavní části. První část se věnuje studiu dějů probíhajících na rozhraní aktivní vrstva/kontakt, druhá část se potom zaměřuje zejména na transportní procesy uvnitř struktury fotovoltaiických článků a obsahuje i studium perovskitových solárních článků.

## **ABSTRACT**

The dissertation is focused on the study of electric and especially dielectric properties of thin film organic materials with their huge potential for optoelectronics and other industrial sectors. The theoretical part deals with the use of organic materials in organic photovoltaic cells, the methods of deposition techniques and characterization. The theoretical knowledge of the dielectric spectroscopy, including methods for determining the physical properties and evaluation of experimental data are also described. The experimental part is devoted to the study of small molecule organic solar cells with bulk heterojunction composed of electron donor molecule of DPP(TBFu)<sub>2</sub> and electron acceptor fullerene derivatives, such as PC<sub>60</sub>BM, PC<sub>70</sub>BM and TC<sub>60</sub>BM. The experimental part is divided into two main parts. The first part deals with the study of processes occurring at the interface between the active layer and the contact; the second part is focused on transport processes inside the structure of photovoltaic cells and also contains a study of perovskite solar cells.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Organická elektronika, organické fotovoltaiické články, depoziční techniky, optoelektrické vlastnosti, volt-ampérové charakteristiky, impedanční spektroskopie

## **KEYWORDS**

Organic electronics, organic photovoltaic cells, deposition techniques, optoelectrical properties, current-voltage characteristics, impedance spectroscopy

POSPÍŠIL, J. *Studium dielektrických vlastností struktur tenkých vrstev organických materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 99 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Oldřich Zmeškal, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího dizertační práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

### ***Poděkování:***

*Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé dizertační práce prof. Ing. Oldřichu Zmeškalovi, CSc. za vedení, odborné rady, čas a vstřícný přístup při sestavování této práce.*

*Dále bych chtěl poděkovat všem, kteří se mnou sdíleli své zkušenosti a bez jejichž účasti by tato práce nemohla vzniknout.*

## OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD .....</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>7</b>
2.1	Organické fotovoltaiické články .....	7
2.1.1	Organické polovodiče pro fotovoltaiické aplikace.....	11
2.2	Depozice tenkých vrstev .....	15
2.2.1	Tiskové techniky (materiálový tisk).....	15
2.2.2	Ostatní techniky nanášení (coating techniky) .....	18
2.2.3	Pokročilé zpracování v průběhu depozice.....	19
2.3	Elektrická charakterizace organických fotovoltaiických článků.....	21
2.3.1	Stejnoseměrná měření (V-A charakteristiky) .....	21
2.3.2	Střídavá měření (impedanční spektroskopie).....	24
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>30</b>
3.1	Materiály .....	30
3.2	Popis a příprava vzorků.....	32
3.3	Experimentální metody .....	34
3.3.1	Optická charakterizace .....	34
3.3.2	Elektrická charakterizace .....	35
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>37</b>
4.1	Studium dějů probíhajících na rozhraní aktivní vrstva/kontakt .....	37
4.1.1	Tepelné ošetření aktivní vrstvy a její ošetření v parách rozpouštědla.....	37
4.1.2	Vrstva fullerenu C <sub>60</sub> deponovaná ke katodě.....	42
4.2	Studium transportních procesů v BHJ OSC .....	46
4.2.1	Aktivní vrstva OSC dopovaná pomocí magnetických nanočástic .....	46
4.2.2	Tištěná vrstva grafen oxidu jako HTL .....	55
4.2.3	Tištěná vrstva grafen oxidu a její redukce .....	61
4.2.4	Monokrystal perovskitu MAPbBr <sub>3</sub> .....	67
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>74</b>
<b>6</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>76</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>94</b>
<b>8</b>	<b>SEZNAM PUBLIKACÍ A AKTIVIT .....</b>	<b>98</b>

# 1 ÚVOD

Organická a tištěná elektronika je v současné době jedním z nejrychleji rostoucích oblastí elektronického průmyslu. Zájem o organickou a tištěnou elektroniku po celém světě enormně roste, což způsobuje velké investice do výstavby nových výrobních linek – očekává se, že v budoucnu bude mít organická elektronika vliv na všechna hospodářská odvětví. Kombinace nových vodivých materiálů (nejčastěji polymerního typu) s různými druhy depozičních technik (jako je např. kontinuální rotační tisk na ohebné fólie) nám umožňuje vyrábět obrovské množství velmi levných, tenkých a lehkých elektronických součástek na pružném podkladu. Z nesčetných způsobů využití organické elektroniky lze zmínit například elektronické časopisy a knihy, obvazy a náplasti s integrovanými senzory, inteligentní textilie, osvětlovací tapety, biologicky degradabilní elektroniku, flexibilní plastové solární články atd. [1], [2].

Vedle tradičních nanášecích technik, jako je např. vakuové napařování, se začínají stále více rozšiřovat nové depoziční metody (např. roztírání, elektroforetické nanášení, sprejování, materiálový tisk atd. [2], [3], [4], [5]). Vrstvy připravené těmito metodami zatím nedosahují vysokých kvalit vakuových metod, ale budou hrát veledůležitou roli v blízké budoucnosti pro jejich technologickou jednoduchost a nízké výrobní náklady. Klíčový problém tištěných materiálů spočívá nejčastěji v odlišné povrchové energii substrátů (smáčivost potiskovaného materiálu), ale také v kvalitě samotného tištěného materiálu (jeho rozpustnost a čistota, pořizovací cena, resp. spolehlivost vyrobených elektronických součástek). Hledáním nových materiálů, zkoumáním jejich vlastností a optimalizováním stávajících i nových výrobních technologií se neustále snažíme dosáhnout vyšší účinnosti a delší životnosti organické elektroniky (perspektiva do budoucnosti).

V současné době se pozornost stále více zaměřuje na výrobu solárních článků s využitím organických materiálů (tj. světlo absorbující a elektron-donorový materiál), jejichž zakázaný pás, tj. energetický rozdíl mezi HOMO a LUMO hladinou, je co nejmenší. Další pokrok v těchto zařízeních založených na kombinaci různých materiálů a rozhraní vyžaduje charakterizační metody, které poskytují podrobné informace o faktorech, které určují pracovní podmínky solárních článků. Zejména je důležité určit faktory ovlivňující hodnoty napětí naprázdno ( $V_{OC}$ ) a mechanismus, kterým se řídí rekombinační procesy pro fotogenerovaný náboj. A právě zde nachází své uplatnění impedanční spektroskopie (IS). Tato metoda již byla úspěšně využita ke zjišťování transportních procesů (transportu náboje), relaxačních jevů a také mechanismu, kterým se řídí rekombinace fotogenerovaných nábojů. V blízkosti  $V_{OC}$  hraje totiž rekombinace hlavní roli ve výsledné účinnosti zařízení – rekombinace nosičů náboje je jedním z klíčových ztrátových mechanismů v organických solárních člancích (OSC). Proto kvantitativní studie IS dat a modelování impedance v blízkosti  $V_{OC}$  může poskytnout základní informace o vlastnostech fotovoltaiických zařízení [6], [7].

Hlavním cílem dizertační práce je jednak shrnutí současného stavu organické elektroniky v oblasti fotovoltaiických panelů (možnosti využití organických materiálů v solárních člancích, jejich depoziční a charakterizace), jednak příprava nízkomolekulárních OSC s objemovým heteropřechodem (z roztoku) a studium transportních procesů a dějů probíhajících na rozhraní aktivní vrstva/kontakt. Tím se rozumí zejména analýza elektrických signálů získaných ze stejnosměrných a střídavých měření, tj. vyhodnocení měřených volt-ampérových charakteristik a impedančních spekter.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Organické fotovoltaické články

Nejvíce rozšířenými fotovoltaickými (FV) panely jsou v současné době panely na bázi křemíku (tj. Si-monokrystalické, polykrystalické či amorfni na bázi tenkých vrstev). Křemík jako takový má nesporně celou řadu výhod – je jedním z nejrozšířenějších prvků na Zemi (především v zemské kůře), a proto je relativně levný, snadno dostupný, není toxický a je nejvíce používaným a dosud nejlépe prozkoumaným polovodičem (šířka zakázaného pásu čistého křemíku rovněž vyhovuje,  $E_g \approx 1,1$  eV). V přírodě se vyskytuje většinou ve formě křemene neboli oxidu křemičitého ( $\text{SiO}_2$ , „křemenný písek“) – jeho základní vlastnosti jsou mechanická odolnost a chemická stabilita [6].

Objev organických solárních článků lze vysledovat již v letech 1970–1975, ale jejich obrovský vývoj započal až od roku 1986. Tento zájem o OSC byl způsoben především dvěma faktory: jednak snahou výrazně snížit emisi  $\text{CO}_2$  na Zemi v důsledku spalování fosilních paliv, jednak snahou nahradit poměrně drahé křemíkové články (vzhledem k možnostem OSC), jejichž výroba vyžaduje velké množství energie [8], [9], [10].

Typy dnes používaných FV článků [11]:

1. články první generace, krystalický křemík:
  - monokrystalický (velmi efektivní – dobrá účinnost konverze sluneční energie, ale poměrně drahý – křemík vysoké čistoty, sofistikovaný výrobní proces),
  - multikrystalický (popř. polykrystalický, nejběžnější typ, levnější než monokrystalický, solární články vyříznuty z mnohotvárného krystalu křemíku),
2. články druhé generace, tenkovrstvé články (jedna nebo více vrstev FV materiálu na substrátu, tj. na skle, oceli či plastu):
  - amorfni křemík (ne-krystalická forma křemíku, využívá se méně vzácných surovin),
  - tellurid kadmia, kadmium-telluridové pasty ( $\text{CdTe}$ , polovodičová sloučenina tvořená kadmíem a tellurem, cenově efektivní, účinnost není tak vysoká jako u krystalického křemíku, obrovskou nevýhodou je vysoká toxicita kadmia),
  - směsi mědi, india, gallia a selenidu (CIS či CIGS – novější technologie, dosahují nejvyšší účinnosti tenkovrstvých technologií, vyšší cenové náklady důsledkem většího počtu složitějších procesů při výrobě),
3. články třetí generace (fotovoltaika využívající nejrůznějších koncentrátorů, dále pak nové rozvíjející se technologie):
  - využití koncentrátorů (zařízení, které slouží k soustředění dopadajícího slunečního záření z relativně velké plochy do relativně malého objemu, obvykle pomocí odrazu – využívá se parabolického válce pro liniové soustředění, pro bodové soustředění lze využít rotačního paraboloidu), koncentrátorové FV články (články jsou vyrobeny z velmi malého množství vysoce účinného, ale drahého polovodičového FV materiálu, tj. např. arsenid gallia  $\text{GaAs}$ ),
  - barvivy senzibilizované solární články (nízkonákladové),
  - organické solární články (biodegradabilní materiály, nízkomolekulární látky a organické polymery – nízkonákladové, ovšem velkou nevýhodou je jejich nestabilita a degradace),
  - hybridní články (kombinace současných technologií, tj. kombinace anorganických a organických polovodičů; např. perovskitové solární články).

Mechanismy podílející se na FV procesech v OSC jsou odlišné od těch v anorganických člancích, nicméně na základě znalostí (známých provozních principů) těchto panelů se snažíme poskytnout teoretický popis, který optimalizuje OSC. Organické a anorganické polovodičové materiály se liší zejména v těchto aspektech [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17]:

1. Anorganické polovodičové materiály mají valenční a vodivostní pás, zatímco organické polovodiče nikoliv. Nicméně princip je založen na stejném konceptu, a to jako nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO) a nejnižší neobsazený molekulový orbital (LUMO).
2. Vazebné energie elektronů v anorganických materiálech jsou menší (např. v křemíku je to asi 25 meV), než je tomu u organických materiálů, kde je vazebná energie  $\sim 250$  meV. Takže disociace excitonu v anorganických materiálech probíhá již při pokojové teplotě, zatímco organické polovodiče vyžadují další energii, která musí být dodána (tepelná excitace není dostatečná). To je taky důvod, proč k disociaci náboje dochází především na rozhraní mezi jednotlivými materiály (v oblasti heteropřechodu nebo na rozhraní kov/polovodič), kde existuje nepřetržitý vestavěný potenciál.
3. Separace náboje je obtížnější v organických polovodičích v důsledku relativně nízké dielektrické konstanty ( $\epsilon_r$ ), jejíž hodnota se nachází mezi 3–4. Tato hodnota dosahuje u anorganických polovodičů vyšších hodnot (hodnoty kolem 11).
4. Z toho důvodu musí exciton cestovat z místa, ve kterém je generován, do místa, kde bude disociován. Difúzní délka excitonů je pro organické materiály až 10–20 nm.
5. Difúzní délka děr v amorfním křemíku se pohybuje kolem 0,1–2  $\mu\text{m}$ , zatímco u organických polovodičů se pohybuje kolem 80 nm.
6. Pohyblivost nosičů náboje v polymerech je reportována přibližně mezi  $10^{-5}$  až  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , zatímco u amorfního křemíku je v řádu  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .
7. Absorpční koeficient v organických polovodičích je poměrně vysoký, takže vrstva 100 nm nebo méně může být dostatečná k absorpci dopadající sluneční energie. Aby docházelo k absorpci fotonů a tak ke generování dostatečného počtu nosičů náboje, je u anorganických materiálů požadováno silnějších vrstev v řádu několik desítek mikronů.
8. Organické polovodiče degradují za přítomnosti kyslíku a vody (jsou nestabilní na vzduchu), zatímco anorganické polovodiče jsou na druhou stranu velmi stabilní na vzduchu.

Níže budou vyjmenovány vlastnosti, které jsou důvodem neustálého výzkumu OSC (mají totiž do budoucna obrovský potenciál):

- transparentnost (průhledné fólie),
- mechanická flexibilita a nízká hmotnost panelů,
- nízké náklady na výrobu materiálů i finálních zařízení,
- výroba za nízkých teplot (inkjet atd.),
- nekonečná různorodost (cílená produkce materiálů),
- možnost měnit vlastnosti organického polovodičového materiálu (modifikace řetězce apod.),
- příznivé k životnímu prostředí,
- finální produkty různých rozměrů (nové struktury, fotovoltaická zařízení pro velké plochy atd.).

Většina dnes probíhajících výzkumů OSC se zaměřuje především na pochopení fyzikálních mechanismů (principů činnosti), na problémy se stabilitou a na to, jak může být zvýšena jejich účinnost tak, aby mohly být co nejdříve použity v optoelektronických aplikacích. Jakmile budou



tyto překážky překonány, očekává se jejich uvedení na trh ve výrazném měřítku. Komercializace OSC do značné míry závisí na účinnosti amorfních křemíkových solárních panelů – hodnota konverze sluneční energie musí být rovna nebo větší než je u těchto článků (tedy rovna nebo větší než 13 %), což je cíl, který se očekává, že bude překonán ještě před rokem 2020 [18].

OSC mohou být klasifikovány různými způsoby, např. na:

- jednovrstvé, dvojevrstvé atd.,
- tandemové,
- s objemovým heteropřechodem,
- inverzní, organicko-anorganické hybridní nanomateriály,
- barvivy senzibilizované solární články atd.

Hlavním důvodem pro takto různě strukturované OSC je najít optimální a stabilní parametry OSC s maximální účinností konverze slunečního záření.

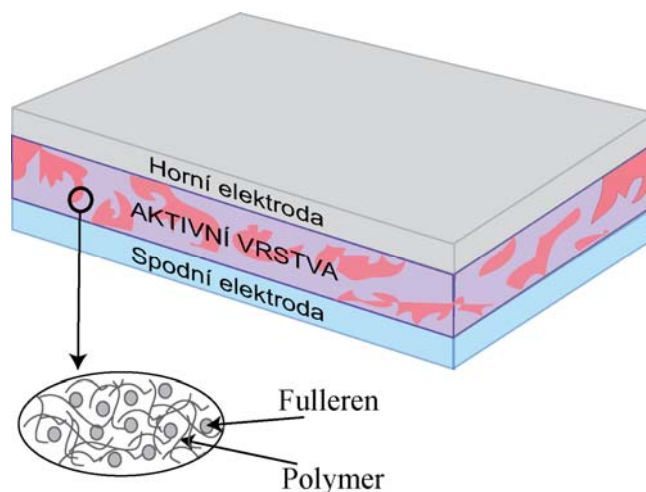
Většina OSC se skládá z jedné nebo více aktivních vrstev mezi dvěma elektrodami z různých materiálů. Jedna z těchto elektrod musí být transparentní nebo částečně transparentní (nejčastěji se používá směsný oxid india a cínu, ITO). Druhou elektrodou je kov (většinou hliník, stříbro, popř. zlato) s optimální výstupní prací k vytvoření ohmického kontaktu s příslušným materiálem v připravené směsi [19], [20], [21].

### ***Organické fotovoltaické články s objemovým heteropřechodem***

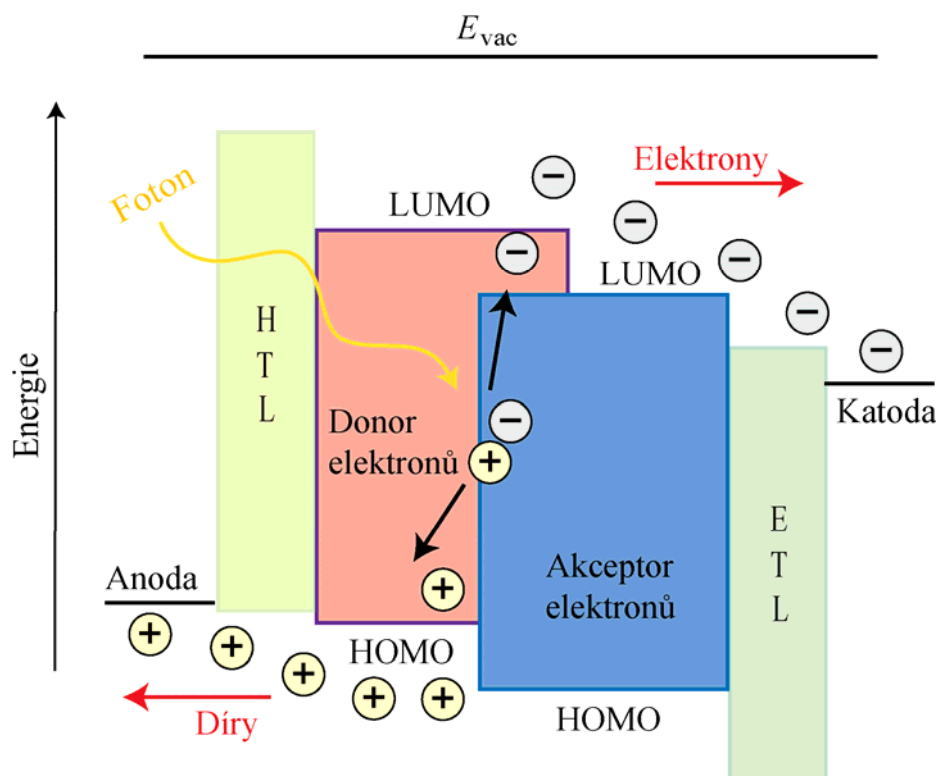
Velmi rychlý, ireverzibilní a metastabilní fotoindukovaný přenos elektronů z konjugovaných polymerů (materiál typu p, donor elektronů) na fullereny (materiál typu n, akceptor elektronů), pozorovaný v jejich směsi [22], [23], vedl k výzkumu a vývoji zařízení s objemovým heteropřechodem. Organické fotovoltaické články s objemovým heteropřechodem (BHJ OSC) byly poprvé představeny skupinou kolem prof. Heegera v roce 1995 [24]. Tyto OSC mohou být rozděleny do tří tříd podle kombinace materiálů donoru (D) a akceptoru (A):

- kombinace malá molekula/polymer [24],
- kombinace malá molekula/malá molekula [25]
- a kombinace polymer/polymer [26].

Klasická struktura BHJ OSC na bázi polymer/fulleren (donor/akceptor) je schematicky znázorněna na *Obr. 1* a *Obr. 2*. Donor a akceptor elektronů tu vytváří vzájemně prostupující síť s velkou aktivní plochou rozhraní, což významně zvyšuje disociaci excitonů.



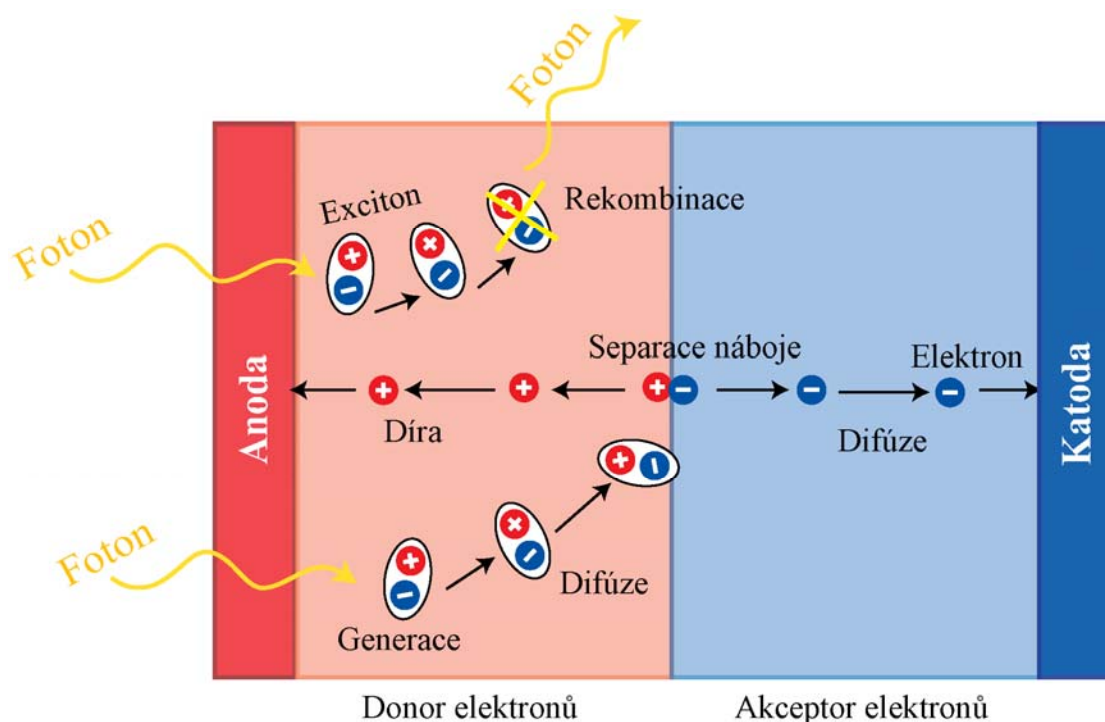
*Obr. 1 Klasická struktura BHJ OSC*



Obr. 2 Typické schéma D/A BHJ OSC

Organické fotovoltaické články s objemovým heteropřechodem pracují na následujícím principu (viz Obr. 2 a Obr. 3) [27], [28], [29]:

1. Fotony dopadají na aktivní vrstvu (z organického materiálu) a dochází k fotoexcitaci. Tato organická vrstva (ve své nejjednodušší podstatě to může být pouze jediná vrstva organického polovodiče) se nejčastěji skládá ze směsi dvou nebo více organických materiálů – první z nich je materiál p-typu, který se chová jako donor (dárce) elektronů, a druhý je n-typový materiál a působí jako akceptor elektronů.
2. Dopadající fotony způsobují tvorbu excitonů v aktivní vrstvě. Exciton je elektrostaticky vázaný stav elektronu a kladně nabitě díry (je tvořen kladným a záporným polaronem, které jsou vázány; je tedy navenek neutrálním polaronem).
3. Aby se exciton rozpadl (disocioval) na záporný a kladný polaron (dále jen elektron a díra), je zapotřebí energie 250 meV nebo více, takže exciton musí difundovat, dokud nedosáhne heteropřechodu mezi D a A materiálem. Obecně platí, že tento proces disociace trvá velice krátký časový interval (přibližně 45 fs) a závisí na typu použitého polovodičového materiálu. Difúzní délka excitonu je velmi malá (řádově několik jednotek až pár desítek nm).
4. Po rozpadu na elektrony a díry musí být tyto nosiče náboje transportovány přes n-typový (akceptor) a p-typový (donor) materiál, dokud se nedostanou k elektrodám, kde musí být sbírány. Je-li aktivní vrstva tvořena pouze jedním polovodičovým materiálem, proces separace náboje vyžaduje energii poskytnutou asymetrií výstupních prací elektrod.
5. Nosiče náboje jsou sbírány na elektrodách (díry na anodě a elektrony na katodě). (elektrický proud je přímo úměrný intenzitě dopadajícího slunečního záření a ploše solárního článku).



Obr. 3 FV efekt pozorovaný na rozhraní BHJ OSC (generace náboje v BHJ OSC)

Absorpce světla je tedy prvním krokem k přeměně sluneční energie na energii elektrickou. Je nutné si ale uvědomit, že pouze fotony s energií vyšší nebo rovnou šířce zakázaného pásu mohou být absorbovány aktivním materiálem. Absorpční ztráty mohou nastat v důsledku odrazu světla (odrazivosti povrchu), transmise světla, nedostatečné energie daného fotonu, nízkého absorpčního koeficientu nebo malé tloušťky aktivní vrstvy. Obecně platí, že materiály s úzkým zakázaným pásem („band gap“) absorbují více fotonů [30].

Volné nosiče náboje musí být schopné dosáhnout elektrod, aby přispěly k celkovému výkonu OSC na výstupu. Nicméně vždy existuje určité riziko rekombinace nebo zachycení náboje pastí („trapping“), což omezuje účinnost transportu náboje. Aby se co nejvíce snížilo toto riziko (rekombinace, trapping), které se zvyšuje se vzdáleností nutnou k dosažení odpovídající elektrody, je nutné deponovat velmi tenké vrstvy aktivního materiálu, což ovšem na druhou stranu omezuje absorpci záření – větší tloušťka aktivní vrstvy zvyšuje účinnost absorpce záření (alespoň 100 nm), naopak difúzní rozsah excitonů vyžaduje menší tloušťku vrstvy. Proto je velmi důležité volit v tomto směru určitý kompromis. Optimalizace tloušťky aktivní vrstvy má tak zcela zásadní význam na optimální výkon OSC [31].

### 2.1.1 Organické polovodiče pro fotovoltaické aplikace

Velká rozmanitost organických polovodičových materiálů pro fotovoltaické aplikace byla jedním z hlavních příčin technologického vývoje, která odstartovala revoluci ve využití organických materiálů v elektronickém průmyslu. První solární články se objevily již v roce 1970 s molekuly ftalocyaninů a merocyaninů. O deset let později začal výzkum polymerních (polyacetylen atd.) a dalších materiálů s možností jejich využití v OSC [32].

Aby mohly být organické polovodiče použity v OSC, musí mít optický zakázaný pás, který může být účinně excitován slunečním zářením ve viditelné a infračervené oblasti (vlnové délky větší

než 450 nm, tomu odpovídají ekvivalentní hodnoty nižší než 2,75 eV). K výrobě fotovoltaického článku jsou potřeba akceptorové a donorové materiály – kombinace různých akceptorů a donorů musí umožnit správné posunutí mezi jejich HOMO a LUMO hladinami (donorové a akceptorové materiály tedy musí splňovat určité požadavky, pokud mají být použity v OSC). Vybrané organické polovodiče musí být mj. rozpustné v organických rozpouštědlech a poté lehce deponovatelné [33].

Hlavní problémy organických polovodičových materiálů jsou uvedeny níže [27], [28]:

- velká šířka zakázaného pásu (kolem 2–3 eV),
- absorpce se odehrává v malém zlomku slunečního spektra,
- nekompatibilní rozpustnost znamená, že některé organické polovodiče nemohou být rozpuštěny s ostatními (tato situace se stává problémovou zejména u OSC s objemovým heteropřechodem),
- organizace jejich molekul,
- způsob depozice,
- stabilita a degradace atd.

Obecně platí, že nejdůležitější parametr, který slouží ke zhodnocení výkonu OSC, je účinnost konverze slunečního záření. Důvodem pro nízké hodnoty tohoto parametru je zejména to, že fotoexcitací nedochází k vytvoření dostatečného počtu volných nosičů náboje v aktivní vrstvě použitého materiálu [34].

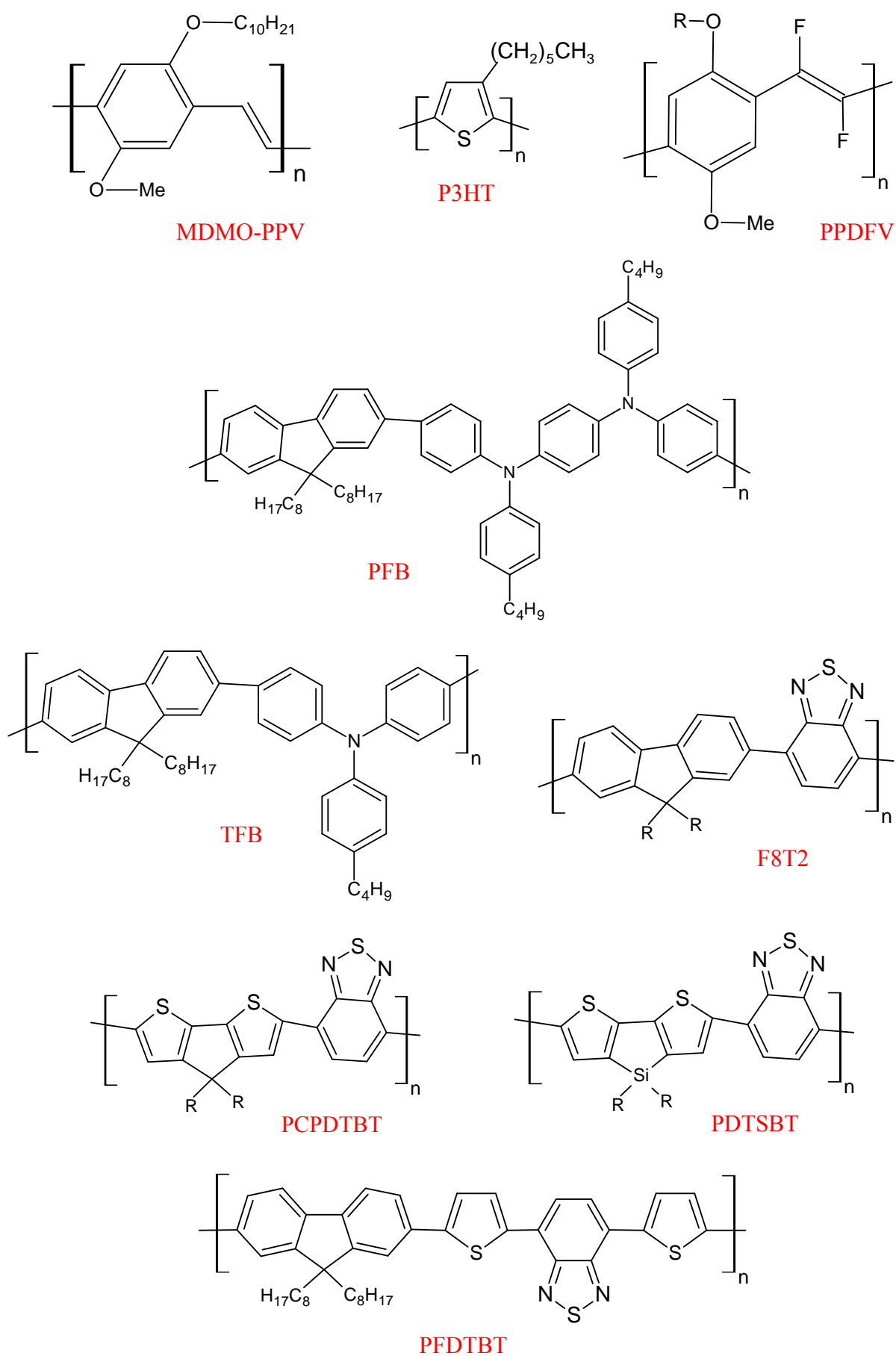
Proto se dnes stále provádí výzkum a syntéza nových organických polovodičů (molekul s nízkou molekulovou hmotností a polymerů), které by měly tyto problémy vyřešit. Tato syntéza nových organických materiálů zintenzivnila studium OSC. Organické polovodičové materiály mohou být rozděleny do dvou různých tříd v závislosti na velikosti molekul:

- materiály s nízkou molekulovou hmotností (oligomery) nebo malé molekuly,
- materiály o vysoké molekulové hmotnosti, velké molekuly (polymery).

Oligomery a polymery se skládají z monomerů (monomerních jednotek), což jsou jednoduché chemické molekuly, které se připojují k sobě pro vytvoření větších molekul. Kombinací několika monomerů dostáváme oligomery (obecně méně než 10) a kombinací velkého počtu stále se opakujících jednotek potom polymery. Malé molekuly i polymery jsou poté deponovány technikami s nízkými provozními náklady a za nízkých teplot (různé nanášecí a tiskové techniky, např. inkjet, sítotisk), popř. je využita jiná technologie (např. vakuové napařování nebo desublimace z plynné fáze).

### ***Donorové polovodičové materiály***

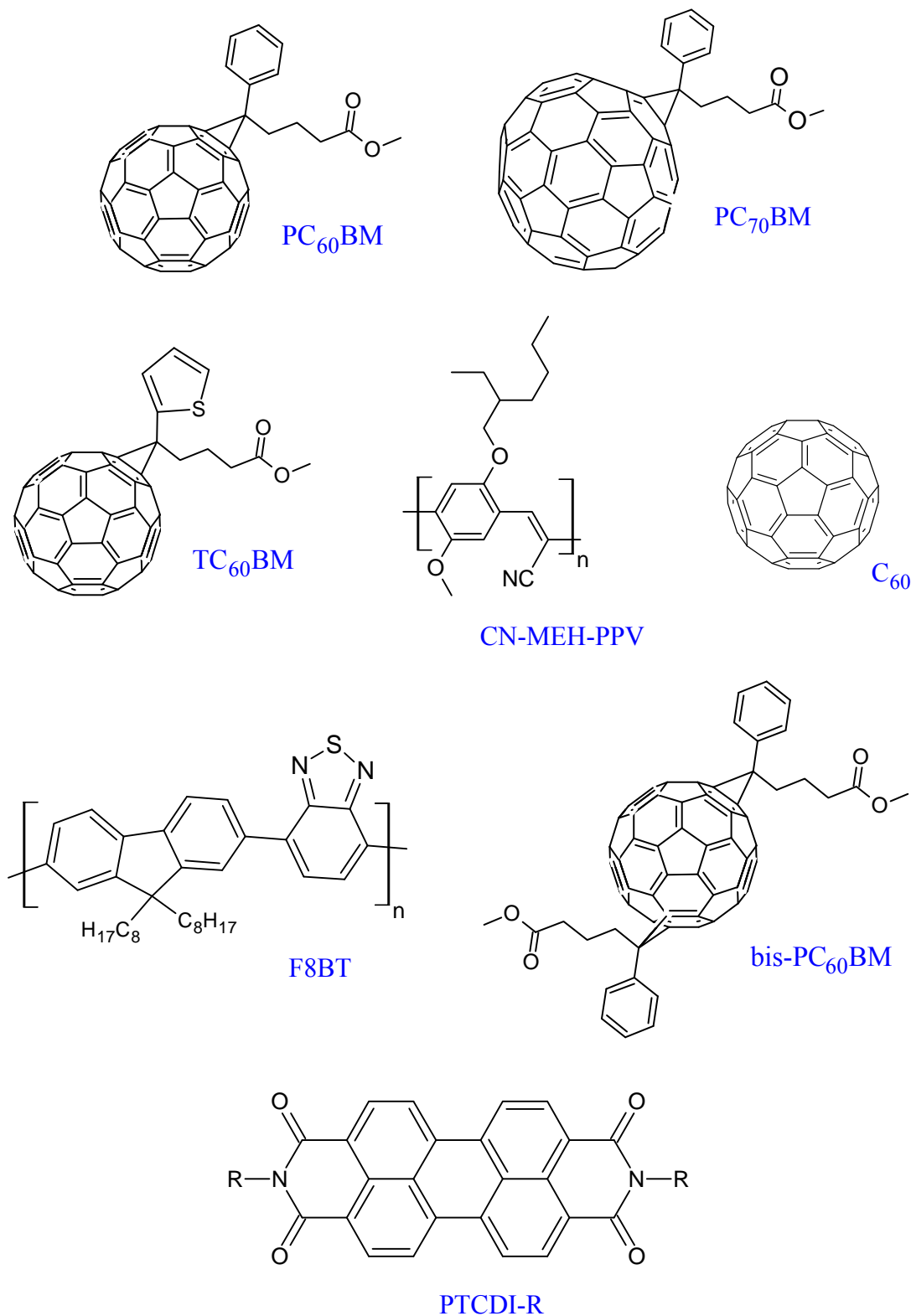
Donorový materiál je takový, který umožňuje vedení děr materiálem a v BHJ OSC poskytuje, daruje elektrony. Příklady některých donorových materiálů, které ve své struktuře obsahují mj. také dusík, kyslík a síru, jsou uvedeny na Obr. 4 [33], [35].



Obr. 4 Repräsentativní donorové (p-typ) materiály pro BHJ OSC [33], [35]

### Akceptorové polovodičové materiály

Akceptorový materiál přijímá elektrony od donorového materiálu a umožňuje jejich transport. Obecně se využívá především fullerenů a jejich derivátů ( $C_{60}$ ,  $PC_{60}BM$ ,  $PC_{70}BM$  atd.), které mají vysokou elektronovou afinitu [36]. Na Obr. 5 jsou znázorněny některé reprezentativní akceptorové materiály [37].



Obr. 5 Reprezentativní akceptorové (n-typ) materiály pro BHJ OSC [37]

## 2.2 Depozice tenkých vrstev

Jelikož se účinnost přeměny sluneční energie a provozní stabilita organických solárních článků rychle blíží svým hlavním cílům, tzv. „10-10“ cílům (tzn. 10% účinnost konverze a 10 let stability), v důsledku tohoto vývoje začalo hledání efektivních metod přípravy OSC. Těmto cílům se podařilo přiblížit hlavně díky velkému úsilí laboratorního výzkumu, který spolu s komerčním úsilím vyústil v rychle se rozvíjející oblasti výzkumu a tvorbě nového odvětví. Jednou z hlavních možností, jak převést tyto velkolepé „10-10“ cíle do reality, je využití roll-to-roll (R2R) technik přípravy OSC, jakožto rychlých metod výroby s malým dopadem na životní prostředí a nízkými náklady [38].

Tvrzení o splnění těchto cílů již byly deklarovány pro maloplošné solární články (několik mm<sup>2</sup> až kolem 1 cm<sup>2</sup>) s účinností dosahující 9–11 %. Je nutné si ovšem uvědomit, že nejdůležitější není dosáhnout a realizovat tyto výše zmíněné cíle v laboratořích (tj. 10% účinnost, 10 let stability) – problémem se stává jejich převedení do realistického průmyslového procesu (OSC připravené skutečně R2R cestou dosahují zatím účinnosti kolem 5–6 %). I když se to tedy může zdát velice triviálním úkolem, pravdou je opak. V neposlední řadě dochází také k mylnému označování R2R výzkumu. Příkladem mohou být často prezentované laboratorní výsledky, které označují své připravené OSC za R2R techniky přípravy, i když využívají stále skleněnou podložku, toxická rozpouštědla a napařování kovového kontaktu [38].

Obecné metody výroby OSC rotačním nanášením (ve vakuu, v inertní atmosféře) a vakuovým napařováním nejsou kompatibilní s velkoplošnou produkcí, která by měla být pokud možno převedena do kontinuálního R2R procesu. V důsledku jak ekonomického hlediska, tak dosahování vysoké účinnosti byli vývojáři velkoplošných R2R OSC dříve velmi limitováni technologickými možnostmi. Je třeba také zdůraznit, že účinnost konverze sluneční energie pro velkoplošná zařízení je v současné době kolem 4–5 %. K tomu, aby velkoplošná R2R výroba OSC uspěla jako technologie, je potřeba vynaložit ještě velké úsilí [38].

Analýza životního cyklu (Life Cycle Assessment, LCA) [39], [40], [41], [42], [43] a finanční analýza R2R OSC [44], [45], [46], [47] jsou dalšími nástroji, které se používají k přímému výzkumu OSC, a které prokázaly, že R2R zpracování OSC by mohlo přinést velmi nízký EPBT (Energy Payback Time, návratnost procesu) pomocí jednoduchých přístupů.  $EPBT = E_{input}/E_{saved}$ , kde  $E_{input}$  jsou energetické vstupy v průběhu životního cyklu modulu (tj. výroba, montáž, spotřeba energií během provozu a energie potřebná pro vyřazení z provozu) a  $E_{saved}$  jsou roční úspory energie v důsledku elektřiny vyrobené tímto modulem). Vyhnutím se tradičního používání nedostatkových prvků (jako je např. indium) a vakuového napařování bylo prokázáno, že je možné dosáhnout EPBT v řádu 1 dne [48]. To ukazuje na fakt, že výzkumní pracovníci by se měli vydat raději obtížnější cestou k úspěchu a nikoliv si své postupy zjednodušovat – měli by tedy jít cestou R2R technikami zpracování OSC, v neinertní atmosféře bez vakua a s použitím pouze ekologicky nezávadných rozpouštědel a metod zpracování. Touto cestou by se tedy měl ubírat náš výzkum vedoucí k dosažení stabilních, nízkonákladových a efektivních OSC [38].

Níže budou diskutovány některé z různých tiskových a nanášecích technik, které jsou plně kompatibilní s R2R zpracováním, a které by mohly být využity v budoucí masové výrobě OSC.

### 2.2.1 Tiskové techniky (materiálový tisk)

Od vývoje knihtisku Johannem Gutenbergem (v roce 1440) se vyvinulo velké množství tiskových technik. Tyto techniky mají své vlastní výhody a nevýhody, ale všechny mají jedno

společné, a to princip přenosu inkoustu z pevné tiskové formy na substrát. Tisk znamená přenesení motivu na substrát prostřednictvím fyzického kontaktu mezi objektem nesoucím motiv a substrátem – výsledkem je dvourozměrný tisk. Jedinou výjimkou je inkjet, kde není žádný přímý kontakt (bezkontaktní technologie) [38].

### ***Hlubotisk***

S touto tiskovou technikou se běžně setkáváme v našem každodenním životě – je totiž široce používána při tisku časopisů a katalogů. Principem této techniky je přenos inkoustu z drobných rytých dutin, které tvoří vzor na válci pro příslušný hlubotisk, na substrát pomocí tlaku (povrchového napětí), protože pás je uveden do kontaktu s hlubotiskovým válcem tlakem prostřednictvím měkčího tlakového válce. Tvar a tloušťka konečného otisku jsou definovány vzorem a hloubkou dutin v hlubotiskovém válci. Ryté buňky na hlubotiskovém válci se průběžně plní z inkoustové lázně a stírací nůž zprostředkovává odstranění přebytečného inkoustu, což zajišťuje, že inkoust je přítomen pouze v dutinách. Hlubotisk je vhodný pro tisk inkoustů s nízkou viskozitou při velmi vysokých rychlostech (až do 15 m/s). Důležitá je optimalizace povrchového napětí inkoustu, protože kvalita tisku je velmi závislá na reologických vlastnostech inkoustu, rychlosti pohybu pásu a tlaku z tlakového válce. Použití hlubotisku pro přípravu OSC bylo reportováno pouze v několika málo případech [49], [50], [51], [52].

### ***Flexotisk***

Flexotisk je R2R technologie, která se liší od hlubotisku zejména v tom, že přenos inkoustu se provádí z reliéfu (vyvýšených ploch) na rozdíl od prohlubní (dutin). Finální vzor pro tisk vyčnívá z tiskové desky, který je obvykle vyroben z pryže nebo z fotopolymery. Flexo-systém se skládá z plnicích válců, které nepřetržitě přenáší barvu na keramický aniloxový (rastrový) válec (s dutiny). To umožňuje sběr inkoustu, který je poté přenesen na povrch tiskového válce, který provádí konečný tisk. R2R flexotisk je relativně nová technologie přípravy vrstev OSC, která doposud nebyla využita k přímému tisku aktivní vrstvy – příkladem jeho využití může být tisk modifikovaného PEDOT:PSS [53], tisk smáčedla na povrch aktivní vrstvy [54] a vzorování vodivých mřížek (R2R) s šířkou čáry pod 50  $\mu\text{m}$ , které by mohly být potenciálně použity jako elektrodové struktury OSC bez ITO elektrod [55].

### ***Sítotisk***

Sítotisk je metoda, která ve své podstatě umožňuje vytisknout velmi tlusté filmy, které mohou být užitečné pro tisk elektrod, kde je zapotřebí vysoká vodivost. Typické tloušťky vrstev jsou v rozmezí od 10 do 500 mikronů [38].

Existují dva typy sítotisku: plošný a rotační sítotisk. Princip obou metod je stejný – stírací lišta se pohybuje vzhledem k obrazovce a tlačí inkoust skrz otvory sítky, která vymezuje požadovaný motiv. Existují však významné rozdíly v porovnání těchto dvou technik. Výhodou plošného sítotisku je, že maska má nízkou pořizovací cenu a je možné v případě potřeby provádět úpravy mezi jednotlivými tisky. Pro laboratorní výzkum je jasnou volbou. Z hlediska výroby je také možné tisknout velké plochy (řádově 10  $\text{m}^2$ ). Rotační sítotisk se liší v tom, že inkoust je obsažen uvnitř rotujícího válce se zafixovanou vnitřní stěrkou a inkoust se tak dostává do okolí pouze minimálně (minimální ztráty inkoustu). Maska u rotačního sítotisku je mnohem dražší než u plošného, nicméně pokud jde o rychlost, rozlišení/definici hran (a celkového rozlišení vůbec) a dosažitelnou tloušťku filmu, je rotační sítotisk daleko výhodnější než plošný – navíc se jedná o opravdovou R2R techniku tisku. Z důvodu vyšších pořizovacích nákladů na masku a obtížnější

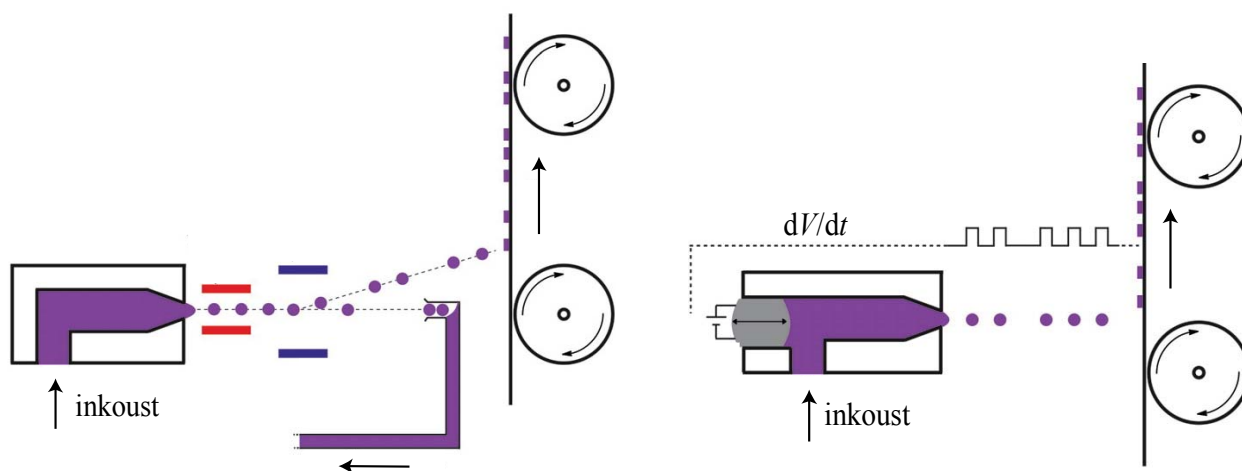


údržbě (čisticí postupy poměrně dosti časově náročné) není rotační sítotisk tak vhodný pro práci v laboratořích jako plošný sítotisk [38].

### ***Inkjet (bezkontaktní tvorba filmu)***

U této metody, jak již bylo naznačeno, nedochází ke kontaktu mezi tiskovou hlavou a substrátem – kapičky inkoustu jsou vypuzovány do volného prostoru, který se nachází mezi tryskou a substrátem. Inkjetem lze tisknout dvourozměrné vzory (2D tisk) a jeho obrovskou výhodou je možnost přesně adresovat každý pixel (pomocí inkoustové kapičky) na povrch substrátu. Třetího rozměru (tloušťka) může být v podstatě dosaženo prostřednictvím tisku více vrstev na sebe nebo tím, že se přidá více inkoustu na jednom místě [38].

Existují dva typy způsobu formování kapiček v inkjetovém tisku, jak je znázorněno na Obr. 6. U prvního typu jsou kapičky generovány kontinuálně a jen některé jsou vychylovány na požadované místo substrátu (pixel). U druhého způsobu jsou kapičky vypuzovány z trysky (většinou piezoelektricky) bezprostředně před pixelem v daném čase. V prvním případě je tisk velmi rychlý, ale jsou určitá omezení pro potiskovanou oblast, protože se k tisku využívá pouze jedna tryska. Na druhé straně DOD (Drop/Droplet on Demand) systém vyžaduje mnoho trysek. Z počátku byly DOD systémy limitovány rozlišením a rychlostí tisku, ale dnes jsou již tyto systémy s vysokým rozlišením běžně komerčně dostupné a jsou schopny pracovat s vysokou rychlostí substrátu. Z průmyslového hlediska je inkoustový tisk relativně nová metoda zpracování s určitými omezeními (rychlost tisku, příprava inkoustu atd.). Nicméně zejména tato metoda přípravy vrstev je skvělou technologií pro OSC [38].



Obr. 6 Kontinuální (vlevo) a piezoelektrický (vpravo) inkjetový tisk [38]

Další bezdotykovou filmotvornou technikou je *nástřik* (sprejování), který stejně jako inkjet, dosahuje tvorby filmu pomocí kapek bez fyzického kontaktu mezi nanášecí hlavou a substrátem. Podobně jako u inkoustového tisku, je i zde název mírně zavádějící – film není spojitý. Kapky jsou opět vypuzovány z trysek prostřednictvím přivedeného napětí (piezoelektricky), ale zatímco inkjet dosahuje vysokého rozlišení pomocí přesné kontroly dopadajících kapiček, tento nástřik neumožňuje průběžnou kontrolu substrátu a tisknutého vzoru (tedy celkový proces nanášení) a je tedy ve své podstatě nula-dimenzionální nanášecí technikou [38].

Tiskové techniky se ukázaly zvláště vhodné pro tisk kontaktů OSC (předních a zadních elektrod) [56], [57], [58], ale také i pro tisk aktivních vrstev (zejména sítotiskem) [59], [60].

### 2.2.2 Ostatní techniky nanášení (coating techniky)

Vzhledem k tomu, že všechny tiskové techniky ve své podstatě umožňují dvourozměrný tisk v příčné rovině skrz fyzický kontakt (výjimkou je inkjet), coating techniky vedou k přípravě filmů podél celé délky substrátu bezkontaktně (nedochází ke kontaktu nanášecí hlavy a substrátu). Samotné nanášení je výsledkem kontinuálního přivádění inkoustu na meniskus, který se nachází mezi nanášecí hlavou a substrátem. Většina z těchto nanášecích technik je nula-dimenzionální v tom smyslu, že zde není použit žádný vzor – je to prostě jen vrstva na substrátu. Nicméně kontrola tloušťky filmu může být daleko lepší než u kterékoliv z tiskových technik a lze takto připravit velmi dobré vrstvy [38].

Dvě coating techniky, které mají nejbližší ke zpracování OSC pomocí R2R technik, jsou nanášení vrstvy pomocí roztírání a nanášení štěrbinou [61], [62].

Nanášení pomocí roztírání stěrkou lze poměrně snadno převést na techniku R2R – zásobník roztoku je umístěn před nožem (slouží mj. k udržování menisku), za ním se tvoří postupně film tak, jak substrát prochází. V případě nanášení skrz štěrbinu je možno nanášet filmy dobře definované šířky po celé délce substrátu (jednorozměrné vzorování). Tento aspekt ukázal velmi přesvědčivé důkazy o možnostech využití nanášení skrz štěrbinu pro výrobu OSC. U této metody nanášení je inkoust dodáván do menisku přes štěrbinu a čerpadlo – tloušťku filmu je tak možné ovlivnit buď rychlostí pásu, nebo přívodem inkoustu (nebo obojím). Homogenost a tloušťka filmů (jsou zde určité limity) závisí především na vlastnostech inkoustu a povrchovém napětí substrátu (i jeho geometrii). Řada těsně rozmístěných pruhů může být touto metodou nanесena současně na substrát rychlostí několika metrů za minutu. Tento typ přípravy vrstev OSC byl použit např. v [57], [63], [64], [65], [66], z nichž nejkomplikovanějším příkladem (jak z hlediska miniaturizace modulu, složitosti integrace produktu, tak i počtu vyrobených jednotek) je demonstrace z roku 2011 v [67].

Celkové srovnání různých depozičních technik OSC (z hlediska kompatibility s R2R, odpadu materiálu, tloušťky vrstev a požadavků na viskozitu) je uvedeno v tabulce (viz *Tabulka I*) [68].

Tabulka I Porovnání různých depozičních technik [68]

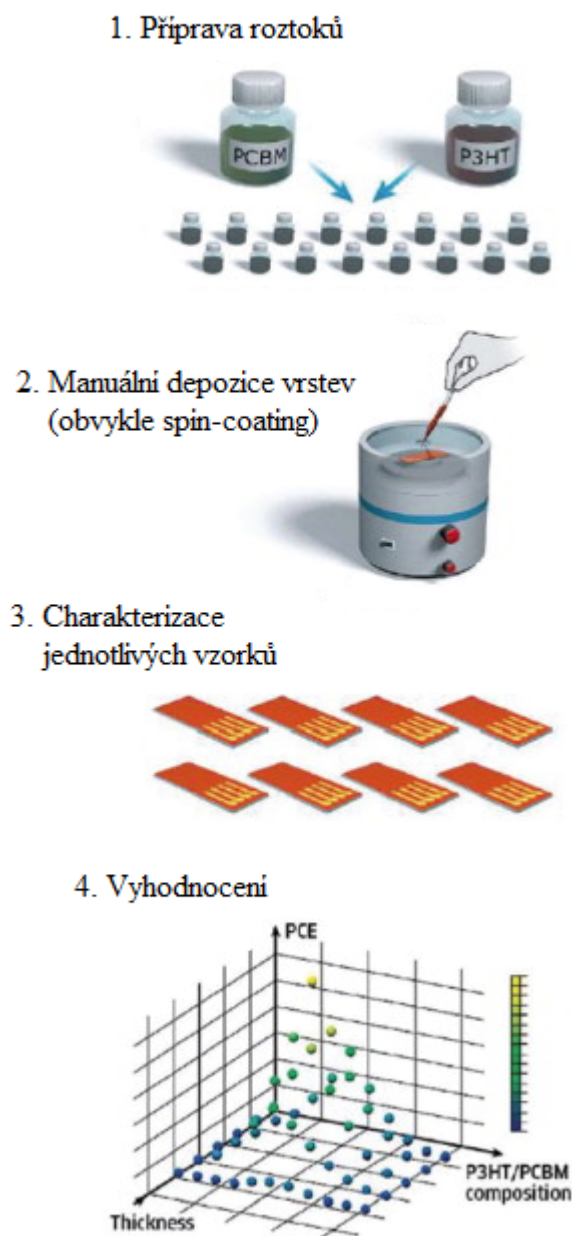
Depoziční technika	Kompatibilita s R2R	Odpad materiálu	Přesnost v tloušťce vrstvy (nm měřítko)	Požadavky na viskozitu (mPa·s)
Rotační nanášení	–	velmi vysoký	velmi dobrá	1 – 40
Roztírání (pohybující se stěrkou)	–	průměrný	dobrá	1 – 1 000
Roztírání (pohybuje se substrát, stěrka je statická)	+	průměrný	průměrná	50 – 1 000
Nanášení pomocí Mayerovy tyče	+	průměrný	průměrná	50 – 1 000
Nanášení štěrbinou	+	nízký	velmi dobrá	1 – 10 000
Modifikované nanášení štěrbinou	+ / –	nízký	průměrná	10 – 500
Tamponový tisk	+	nízký	průměrná	10 – 200
Flexotisk	+	nízký	průměrná	15 – 200
Hlubotisk	+	nízký	dobrá	15 – 500
Sítotisk	+	nízký	průměrná	50 – 50 000
Offset	+	nízký	průměrná	100 – 10 000
Inkjet	+	nízký	dobrá	1 – 40
Sprejování	+	vysoký	nízká	1 – 40
Nanášení pomocí trysky (proudem plynu)	+	průměrný	nízká	10 – 200
Ponoření (namáčení)	+ / –	nízký	nízká	1 – 200
Natírání	–	průměrný	nízká	1 – 50

### 2.2.3 Pokročilé zpracování v průběhu depozice

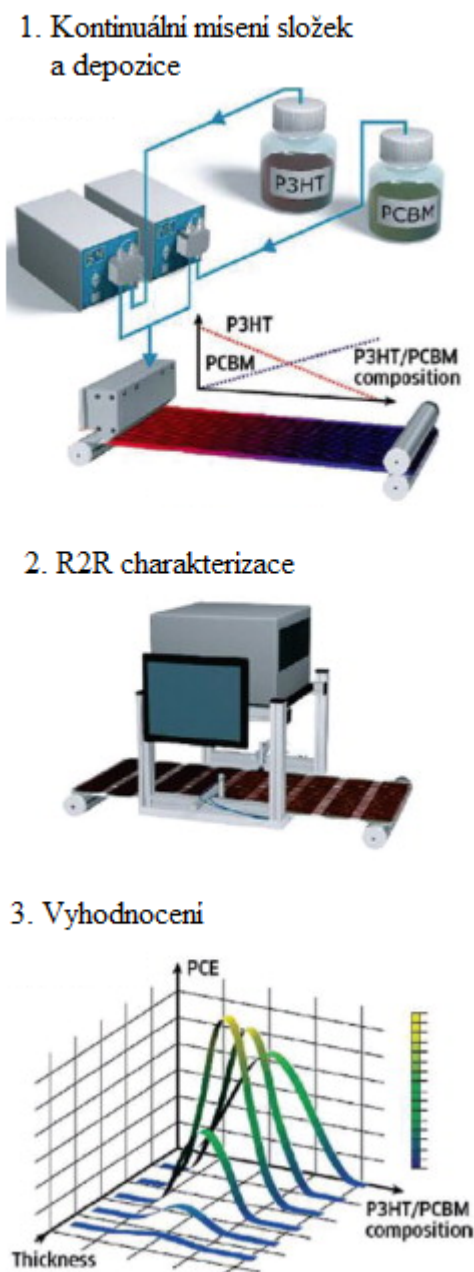
Každý z nás se již určitě setkal s argumentem, že R2R zpracování je technikou, která není v popředí zájmu vědy. Opak je však pravdou, neboť právě R2R technologie přípravy OSC umožňuje a poskytuje mnohem větší kontrolu při nahlédnutí do složitých jevů, které v průběhu procesu vyvstávají. Zde jsou uvedeny pouze 2 příklady. Prvním z nich je nanášení filmu skrz dvě štěrbinu, což umožňuje tvorbu oddělených vrstev a kontrolu v příčném i horizontálním směru. Druhým příkladem je diferencované nanášení skrz štěrbinu vyvinuté výzkumníky v [69], kde se dva nebo více inkoustových roztoků smísí a přivádí do modifikované štěrbinové nanášecí hlavy, jak je znázorněno na Obr. 7. Se dvěma oddělenými inkoustovými roztoky je tedy možné nastavit gradient mísení a nanášení těchto dvou inkoustů podél role. To umožňuje zcela nový způsob zkoumání parametrů OSC (prostorová kompozice, tloušťka vrstev). Na rozdíl

od tradičních postupů rotačního nanášení, kde by bylo nutné připravit sto a více solárních článků, abychom mohli analyzovat podobné schéma složení mezi donorem a akceptorem, je tato metoda mnohem výhodnější, neboť se dá vyhodnotit různé složení OSC v jednom tahu a s menší spotřebou materiálu za několik minut (přičemž tloušťka vrstvy zůstává během celého procesu nanášení konstantní) [70].

### Tradiční studium vzorků



### Studium pomocí R2R



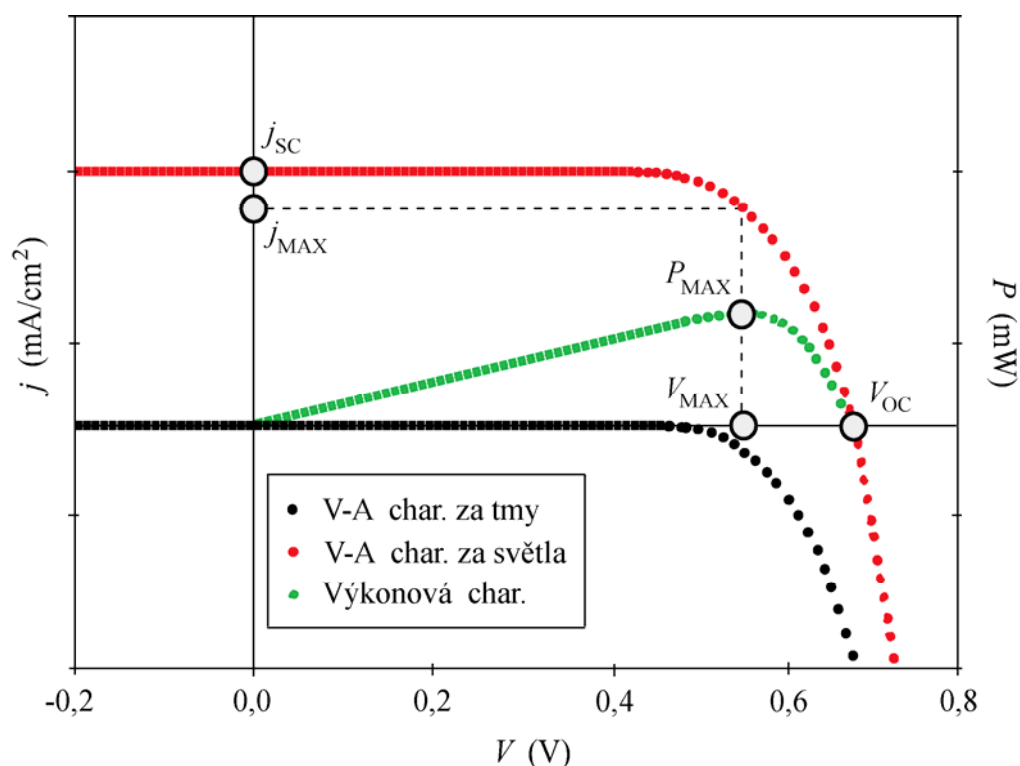
Obr. 7 Schéma pokročilého zpracování OSC v průběhu depozice [38]

## 2.3 Elektrická charakterizace organických fotovoltaických článků

Charakterizace solárních článků je důležitá nejen z hlediska řízení a optimalizace výrobního procesu, ale také z hlediska rozvoje nových technologií. Dnes již existuje celá řada charakterizačních technik OSC, z nichž níže budou popsána zejména měření a vyhodnocení stejnosměrných a střídavých charakteristik [71].

### 2.3.1 Stejnosměrná měření (V-A charakteristiky)

Základní parametry OSC jsou získávány z V-A charakteristik (tj. závislosti elektrického proudu  $I$  procházejícího prvkem elektrického obvodu na přiloženém napětí  $V$ ) měřených při osvětlení a za tmy. Typické V-A charakteristiky s vyznačením všech důležitých parametrů jsou uvedeny na Obr. 8.



Obr. 8 V-A charakteristika měřená za tmy a při osvětlení  $100 \text{ mW/cm}^2$

V-A charakteristika ideálního OSC (za tmy) může být definována následujícím vztahem [72], [73], [74]

$$I = I_D = I_S \left[ \exp\left(\frac{qV}{k_B T}\right) - 1 \right], \quad (1)$$

kde  $I_D$  je diodový proud (tedy proud za tmy),  $V$  je napětí,  $I_S$  je saturační proud,  $q$  je elementární náboj,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  je absolutní teplota solárního článku v jednotkách kelvin.

Ve skutečnosti se však V-A charakteristika za tmy od této ideální charakteristiky liší (např. důsledkem generace a rekombinace nosičů náboje v oblasti prostorového náboje) a lze ji popsat následovně [72], [73]

$$I = I_D = I_S \left[ \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right], \quad (2)$$

kde  $n$  je faktor ideality diody charakterizující proces injekce s ideální hodnotou  $n_1 = 1$  (resp. proces rekombinace nosičů náboje v oblasti heteropřechodu s ideální hodnotou  $n_2 = 2$ ), nabývá hodnot  $n \geq 1$ . Faktor ideality  $n$  tak odráží dominantní transportní mechanismus v diodě a získá se ze sklonu závislosti  $\log(I)$  na napětí. Obecně může mít tato křivka jeden nebo i několik různých sklonů (různou směrnici), což naznačuje, že dominantní transportní mechanismus se může měnit v závislosti na napětí. Je-li  $n = 1$ , transportní mechanismus v aktivní vrstvě je difúzí nebo došlo k vytvoření přechodu kov-polovodič. Je-li  $n = 2$ , transportní mechanismus je rekombinací. Hodnoty  $n > 2$  mohou být spojovány s přítomností hlubokých a mělkých pastí uvnitř (v objemu) aktivní vrstvy. [72], [73], [75].

V-A charakteristiku OSC při osvětlení lze potom popsat pomocí rovnice [72], [73]

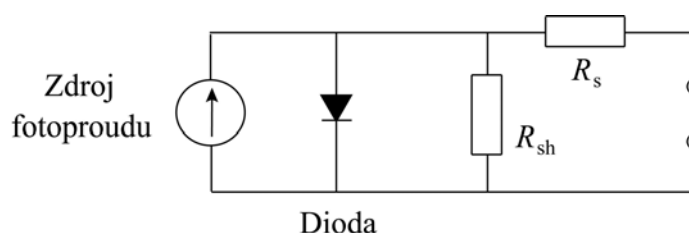
$$I = I_{PH} - I_D = I_{PH} - I_S \left[ \exp\left(\frac{qV}{nk_B T}\right) - 1 \right], \quad (3)$$

kde  $I_{PH}$  je fotoindukovaný proud.

Proud (a tím i celková účinnost) v reálných solárních článcích je ovšem ovlivněn a snižován dalšími parametry, zejména pak přítomností parazitárních odporů (dále hraje roli např. teplota, intenzita osvětlení atd.) – nejběžnějšími parazitními odpory jsou sériový odpor ( $R_S$ ) a paralelní (zkratový) odpor ( $R_{SH}$ ) [72], [73], [74], [76], [77].

Sériový odpor solárního článku může být důsledkem odporu aktivní vrstvy nebo odporu mezi kovovými kontakty. V prvním případě je odpor závislý především na tloušťce aktivní vrstvy a přítomnosti/nepřítomnosti prostorového náboje. Paralelní odpor je na druhou stranu způsoben svodovými proudy, lokalizovanými defekty (v důsledku výrobního procesu) nebo zkraty v metalizaci kontaktů v blízkosti přechodu. Hodnoty odporů  $R_S$  a  $R_{SH}$  se extrahují z V-A křivky.

Nejjednodušší ekvivalentní obvod pro reprezentaci různých prvků solárního článku je znázorněn na Obr. 9 [74], [78].



Obr. 9 Náhradní elektrický obvod pro OSC při měření V-A závislosti

Vykreslení V-A charakteristiky článku neosvětleného a pod osvětlením dovoluje vyhodnocení většiny z technických fotoelektrických parametrů článku (z IV. kvadrantu V-A charakteristiky).

### **Napětí naprázdno (Open Circuit)**

Napětí naprázdno ( $V_{OC}$ ) je maximální hodnota napětí (uvnitř solárního článku) při standardním osvětlení, když článkem neteče proud – hodnota je stanovena z V-A charakteristiky, která splňuje následující podmínku  $I(V_{OC}) = 0$  A (viz Obr. 8).

### ***Proud nakrátko (Short Circuit)***

Proud nakrátko ( $I_{SC}$ ) je proud solárním článkem, když je hodnota napětí na jeho svorkách rovna nule (tj., když je článek ve zkratu [79]). Tento parametr je určen na Obr. 8 podmínkou  $I_{SC} = |I(V = 0 \text{ V})|$ .

$I_{SC}$  je způsoben generováním volných nosičů náboje (světlem) a jejich sbíráním na příslušných elektrodách. V ideálním solárním článku nedochází ke ztrátě nosičů náboje, potom  $I_{SC}$  a fotoindukovaný proud mohou být považovány za identické [80]. Z tohoto důvodu je  $I_{SC}$  největší hodnotou proudu, která může být z daného OSC získána [81].

$I_{SC}$  závisí zejména na těchto faktorech [19], [20], [81]:

- aktivní ploše solárního článku,
- počtu a energii dopadajících fotonů,
- tloušťce aktivní vrstvy (některé fotony nemusí být absorbovány),
- spektru dopadajícího světla,
- optických vlastnostech vrstev, na které dopadá světlo (tj. odrazivosti povrchu a absorpci),
- pravděpodobnosti sběru nosičů náboje v OSC (vliv rekombinace nosičů náboje, morfologie vrstvy, typu použité struktury, vlastností kovového kontaktu a dalších).

Aby mohl být  $I_{SC}$  daného OSC porovnávám s ostatními hodnotami  $I_{SC}$  jiných podobných struktur OSC (různá aktivní plocha), je nutné hodnotu  $I_{SC}$  podělit aktivní plochou OSC – získá se tak proudová hustota proudu nakrátko ( $j_{SC}$ , A/cm<sup>2</sup>).

### ***Maximální výkon***

Maximální výkon získávaný z článku se vypočítá jako

$$P_{MAX} = |V_{MAX} I_{MAX}|. \quad (4)$$

Bod maximálního výkonu ( $P_{max}$ ) a) se tedy určí hledáním maximální hodnoty součinu  $I$  a  $V$ , jak je znázorněno na Obr. 8. Jakmile je lokalizován  $P_{max}$ , (tento pík je zřetelně vidět ve výkonové charakteristice), je možné následně určit pracovní bod solárního článku, maximální proud ( $I_{max}$ ) a maximální napětí ( $V_{max}$ ).

### ***Faktor plnění (Fill Factor)***

Fill faktor ( $FF$ ) je spolu s hodnotami  $V_{OC}$  a  $I_{SC}$  jedním ze základních parametrů charakteristik solárního článku (v místech  $I_{SC}$  a  $V_{OC}$  je výkon OSC nulový) – dobrá účinnost solárního článku vyžaduje především vysoké hodnoty  $I_{SC}$ ,  $V_{OC}$  a  $FF$ , kde  $FF$  je definován jako [27]

$$FF = \frac{P_{MAX}}{I_{SC} V_{OC}} = \frac{|V_{MAX} I_{MAX}|}{I_{SC} V_{OC}}. \quad (5)$$

Hodnota faktoru plnění bývá často negativně ovlivněna dalšími parametry, mezi které patří především již zmíněné parazitní odpory  $R_S$  (jeho vysoké hodnoty mají vliv i na  $I_{SC}$ ) a  $R_{SH}$  (jeho nízká hodnota limituje proud tekoucí přes heteropřechod) [77]. Rovnice pro výpočet faktoru plnění se potom změni na tvar

$$FF = \frac{\left( \frac{I_{SC}}{V_{OC}} - G_{SH} \right) \left( \frac{V_{OC}}{I_{SC}} - R_s \right)}{(1 - R_s G_{SH})^2}, \quad (6)$$

kde  $G_{SH}$  je paralelní vodivost,  $G_{SH} = 1/R_{SH}$ .

### Účinnost konverze (Power Conversion Efficiency)

Účinnost konverze ( $PCE$ ) je parametr používaný k vyhodnocení celkového výkonu OSC. Je definován jako poměr mezi výkonem výstupním OSC ( $P_{MAX}$ ) a výkonem světla dopadajícího na solární článek ( $P_0$ ) o ploše  $S$ .  $PCE$  závisí na intenzitě dopadajícího slunečního záření (vlnové délce  $\lambda$ ) a okolní teplotě ( $T$ ). Z tohoto důvodu musí být pečlivě definovány podmínky měření, pokud má být tento parametr porovnáván s hodnotami u jiných zařízení. OSC jsou měřeny za standardních podmínek AM1,5G (tj. celkové množství dopadajícího záření včetně difúzní složky, přibližně  $1000 \text{ W/m}^2$ ) a při pokojové teplotě  $24^\circ \text{C}$ . Účinnost přeměny energie záření na energii elektrickou (solárním článkem) se v ideálním případě definuje vztahem [27]

$$PCE = \frac{P_{MAX}}{P_0} = \frac{|V_{MAX} I_{MAX}|}{P_0} = \frac{I_{SC} V_{OC} FF}{S \int_0^\infty M(\lambda) \frac{hc}{\lambda} d\lambda}. \quad (7)$$

Integrál ve vztahu (7) představuje celkový výkon dopadajícího záření na jednotku plochy,  $M(\lambda)$  je spektrální hustota dopadajícího elektromagnetického záření a člen  $hc/\lambda$  představuje energii jednoho fotonu o vlnové délce  $\lambda$ .

### 2.3.2 Střídavá měření (impedanční spektroskopie)

Impedanční spektroskopie je experimentální měřicí technika, která zpracovává odezvu systému na střídavé buzení malou amplitudou (zabývá se studiem frekvenční odezvy střídavého proudu a slouží ke studiu dielektrických vlastností média jako funkce frekvence). IS je založena na interakci vnějšího pole s elektrickými dipólovými momenty molekul ve vzorku, které se velice často vyjadřují pomocí permitivity, a může být použita pro zkoumání dynamiky vázaných či pohyblivých nábojů (v objemu nebo na mezifázovém rozhraní) jakéhokoli druhu pevných nebo kapalných materiálů: iontových, polovodivých, jejich směsí a také izolátorů (dielektrik). Tato metoda je široce využívána pro charakterizaci elektrického chování systémů, ve kterých je chování celku ovlivněno množstvím úzce propojených procesů. Účinně tak mohou být studovány např. ekvivalentní modely obvodů, dynamika nosičů náboje a dielektrické vlastnosti. Parametry odvozené z impedančních spekter lze obecně rozdělit do dvou kategorií [82], [83]:

1. ty, které jsou spojeny pouze se samotným materiálem – tj. vodivost, dielektrická konstanta, pohyblivost nosičů náboje, rovnovážné koncentrace těchto nabitých částic a poměr generačních a rekombinačních procesů v objemu,
2. ty, které souvisí s rozhraním elektrody a materiálu – tj. rychlostní konstanta adsorpce, kapacita oblasti rozhraní a difúzní koeficient neutrálních částic v elektrodě samotné.

IS se stala populárním analytickým nástrojem v oblasti výzkumu a vývoje materiálů (tato metoda již zaznamenala obrovský úspěch ve stanovení energetických a kinetických faktorů, jimiž se řídí činnost barvivy senzibilizovaných solárních článků), protože se jedná o relativně jednoduché elektrické měření, které může být snadno zautomatizované a jehož výsledky mohou být často



v korelaci s mnoha komplexními proměnnými zkoumaných materiálů: od transportu náboje, rychlostních konstant chemických reakcí, koroze a dielektrických vlastností, k defektům ve vrstvě, mikrostruktuře a vlivům kompozice (složení) na vodivost pevných látek [83].

Zatímco měření IS je velmi jednoduché, interpretace výsledků vyžaduje vhodný koncepční rámec, přizpůsobený specifickým rysům daného zařízení. IS je bezproblémová a nedestruktivní metoda, která pomáhá analyzovat kapacity a odpory v systému v konkrétním ustáleném stavu. Pro charakterizaci solárních článků je nejvýznamnější oblastí ustálených podmínek (při osvětlení OSC) oblast mezi napětím naprázdno ( $V_{OC}$ ) a nulovým napětím (tomu odpovídá hodnota proudu nakrátko  $I_{SC}$ ). Zatímco u nulového napětí, při IS analýze se přikládá nulové předpětí (nulový Bias), je činnost OSC obvykle určována generací náboje, v blízkosti bodu maximálního výkonu a  $V_{OC}$  hraje hlavní roli rekombinační kinetika, což ovlivňuje V-A charakteristiku (proudovou hustotu) a tím i efektivitu celého zařízení [83].

Měření IS tak poskytuje doplňující informace k výsledkům V-A měření. Hlavní výhodou je, že měření IS je vhodné pro vyšetřování rychlých transportních procesů – metodika stanovení transportních procesů elektrického náboje v organických polovodičích není doposud přesně popsána. IS je dynamická metoda, která umožňuje použít různých nových modelů a náhradních obvodů k pochopení generace nábojů, a tím i zvýšit znalosti o fyzikálních procesech v organických polovodičích [83].

Nevýhody IS jsou primárně spojeny s možnými nejasnostmi ve výkladu. Jednou z vážných komplikací těchto analýz založených na náhradním obvodu je, že pouze ideální prvky elektrického obvodu představují ideální konstantní vlastnosti. Jelikož jsou však všechny články distribuovány v prostoru, tak i jejich mikroskopické vlastnosti mohou být nezávisle rozloženy. Za těchto podmínek mohou být ideální obvodové prvky neadekvátní k popisu elektrické odezvy – z tohoto důvodu nelze takovou impedanci dost dobře aproximovat impedancí ekvivalentního obvodu zahrnujícího pouze určitý počet běžných konstantních prvků. Bylo vyznamenalováno, že použití distribuovaných impedančních prvků, např. prvků konstantní fáze (Constant-Phase Elements, CPE), v náhradním obvodu výrazně napomáhá procesu fitování zjištěných impedančních dat pro článek s distribuovanými vlastnostmi [83], [84].

Mezi základní veličiny patří impedance  $Z$  a admitance  $Y$ , které spolu souvisí podle vztahu  $Z = 1/Y$ . V komplexní rovině lze psát

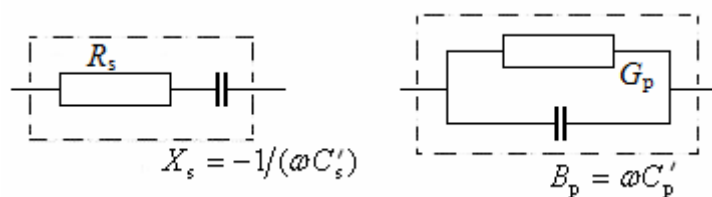
$$Z = V/I = |Z| [\cos(\varphi) - i \sin(\varphi)], \quad (8)$$

$$Y = I/V = |Y| [\cos(\varphi) + i \sin(\varphi)]. \quad (9)$$

Dále můžeme vyjádřit impedanci  $Z$  a admitanci  $Y$  pomocí odporové a kapacitní komponenty jako

$$Z = R_s + iX_s, \text{ resp. } Y = G_p + iB_p, \quad (10)$$

kde  $R_s$  je rezistance (odpor),  $X_s$  je reaktance,  $G_p$  je konduktance (vodivost),  $B_p$  je susceptance a kde dolní index určuje sériové (s), resp. paralelní (p) zapojení (viz Obr. 10).



Obr. 10 Sériové (vlevo) a paralelní (vpravo) zapojení RC obvodu

Pro reaktanci  $X_s$  a susceptanci  $B_p$  dále platí

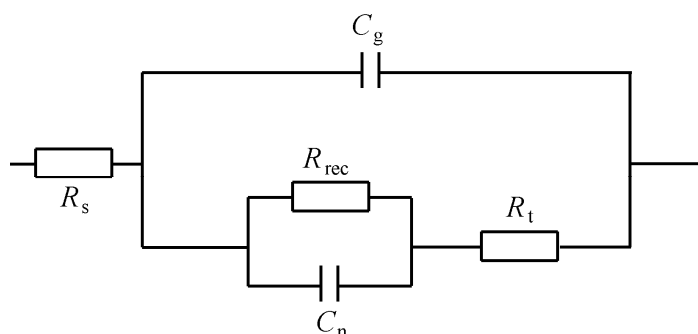
$$X_s = -\frac{1}{\omega C'_s}, \quad B_p = \omega C'_p, \quad (11)$$

kde  $\omega = 2\pi f$  je úhlová frekvence,  $C'_s$ , resp.  $C'_p$  je reálná část komplexní kapacity  $C = \varepsilon S/l = C' + iC''$  a kde  $\varepsilon$  je komplexní permitivita,  $S$  je aktivní plocha a  $l$  je vzdálenost elektrod.

Vhodnou modifikací frekvenčního měření lze pomocí IS určit tyto hlavní parametry: sériový odpor ( $R_s$ ), odpor stojící za transportem náboje na rozhraní ( $R_t$ ), kapacitu objemu ( $C_n$ ), odpor objemu ( $R_{rec}$ ), difúzní čas (transit time,  $\tau_d$ ), efektivní dobu života nosičů náboje (effective lifetime,  $\tau_n$ ), pohyblivost nosičů ( $\mu$ ), koncentraci akceptorových atomů ( $N_A$ ), šířku ochuzené oblasti ( $W_D$ ), geometrickou kapacitu ( $C_g$ ), dielektrickou konstantu daného materiálu ( $\varepsilon_r$ ) atd.

### Měření impedance

Nejvíce informací o dielektrických vlastnostech daného zařízení je možno získat pomocí měření impedance. Pro správné vyhodnocení a interpretaci dat by měl být solární článek nahrazen odpovídajícím ekvivalentním elektrickým obvodem, který se většinou skládá z kombinace paralelního a sériového zapojení odporů a kondenzátorů. Nejčastější typ aplikovaného ekvivalentního obvodu (a zároveň nejjednoduššího) je znázorněn na Obr. 11. (model sestává z geometrické kapacity  $C_g$ , kapacity objemu  $C_n$ , sériového odporu  $R_s$ , odporu proti transportu náboje na rozhraní  $R_t$ , a odporu objemu  $R_{rec}$  – všechny tyto parametry lze určit z měřených Cole-Cole diagramů) [85], [86]. [87].



Obr. 11 Nejčastěji používaný náhradní elektrický obvod pro měření IS závislosti

Ze zjednodušeného paralelního modelu ( $R_{rec}$ ,  $C_n$ ) lze určit effective lifetime nosičů náboje  $\tau_n = R_{rec} C_n$ . Závislosti impedance měření lze v tomto případě zjistit pomocí vztahů

$$Z = R + iX = \frac{R_{\text{rec}}}{\omega^2 C_n^2 R_{\text{rec}}^2 + 1} - i \frac{\omega C_n R_{\text{rec}}^2}{\omega^2 C_n^2 R_{\text{rec}}^2 + 1}, \quad (12)$$

resp. z tzv. Cole-Cole diagramu, což je závislost reaktance  $X$  na rezistanci  $R$  (dostaneme ji vyloučením frekvence z předcházejícího vztahu)

$$X^2 = R(R_{\text{rec}} - R). \quad (13)$$

Z posledních dvou rovnic lze jednoduše dostat parametry modelu

$$G_{\text{rec}} = \frac{R}{R^2 + X^2}, \quad C_n = \frac{X}{\omega(R^2 + X^2)}, \quad (14)$$

kde  $G_{\text{rec}} = 1/R_{\text{rec}}$ . V oblasti, kde tyto parametry nezávisí na frekvenci, je pak možné určit efektivní dobu života nosičů náboje.

Obdobně pak můžeme ze zjednodušeného sériového modelu ( $R_t$ ,  $C_n$ ) pro výpočet transit time ( $\tau_d = R_t C_n$ ) zjistit pohyblivost nosičů náboje (pomocí Nernst-Einsteinova vztahu) [86]

$$\mu_e = qD_e / (k_B T), \quad (15)$$

kde  $D_e = d^2 / \tau_d$  je difuzivita elektronů (chemický difúzní koeficient), součin  $k_B T$  odpovídá tepelné energii a kde  $d$  je tloušťka difúzní vrstvy (též difúzní délka elektronů, resp. vzdálenost, kterou elektrony urazí, než zrekombinují).

Závislosti admitančních měření lze určit v tomto případě pomocí vztahů

$$Y = G + iB = \frac{\omega^2 C_n^2 R_t}{\omega^2 C_n^2 R_t^2 + 1} + i \frac{\omega C_n}{\omega^2 C_n^2 R_t^2 + 1}, \quad (16)$$

resp. z tzv. Cole-Cole diagramu, což je závislost susceptance  $B$  na konduktanci  $G$  (dostaneme ji vyloučením frekvence z předcházejícího vztahu)

$$B^2 = G(G_t - G), \quad (17)$$

kde  $G_t = 1/R_t$ . Z posledních dvou rovnic lze jednoduše vyextrahovat parametry modelu

$$G_t = \frac{G^2 + B^2}{G}, \quad C_n = \frac{G^2 + B^2}{\omega B}. \quad (18)$$

V oblasti, kde tyto parametry nezávisí na frekvenci, je pak možné určit transit time a pohyblivost nosičů náboje.

### ***C-V charakteristiky***

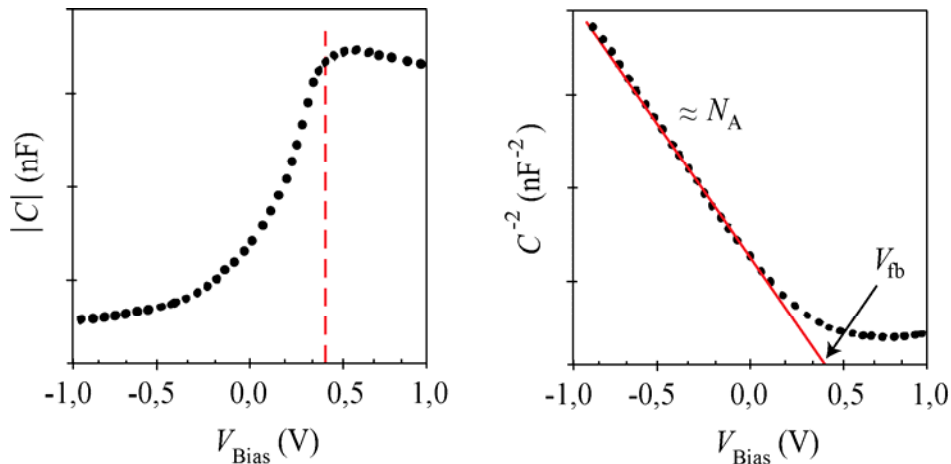
Měřením kapacitně-napěťových (C-V) závislostí lze získat další důležité parametry OSC, jako jsou „flat-band“ potenciál  $V_{\text{fb}}$ , Fermiho hladina ( $E_F$ ), koncentrace akceptorových atomů ( $N_A$ ) a šířka ochuzené oblasti ( $W_D$ ).

Kapacita ochuzené vrstvy může být snadno určena měřením Bias závislostí (měřením závislostí kapacity vzorku na přiloženém předpětí, za tmy), které navazují na vyhodnocení Mott-Schottkyho (MS) charakteristik (MS chování indikuje vznik Schottkyho přechodu, tj. pásového ohybu na rozhraní polovodič/kov). To nám umožňuje vypočítat „flat-band“ potenciál  $V_{\text{fb}}$  (tzv.

„flat-band“ podmínky na katodě) a koncentraci akceptoru  $N_A$ . Je třeba poznamenat, že vestavěné napětí se vztahuje k jednomu konkrétnímu rozhraní a nijak nelimituje hodnotu  $V_{OC}$  solárního článku, která je určena rozdílem Fermiho hladin a selektivitou kontaktů. Dále je možné z MS křivky zjistit geometrickou kapacitu  $C_g$  – při větším záporném předpětí se organická vrstva stává zcela vyčerpanou kvůli malé tloušťce vrstvy ( $L \approx 100$  nm) a kapacita klesá na geometrickou hodnotu. Kapacita ochuzené vrstvy může být vyjádřena jako [88], [89], [90]

$$C^{-2} = \frac{2(V_{fb} - V)}{q\epsilon_r\epsilon_0 N_A S^2}, \quad (19)$$

kde  $V_{fb}$  je „flat-band“ potenciál,  $V$  je přiložené předpětí (Bias),  $S$  je aktivní plocha článku,  $q$  je elementární náboj,  $\epsilon_r$  je relativní dielektrická konstanta média,  $\epsilon_0$  je permitivita vakua a  $N_A$  je koncentrace akceptoru (akceptorových nečistot). Hodnota  $V_{fb}$  se získá extrapolací  $C^{-2}$ - $V$  charakteristiky do nuly (viz Obr. 12) a hodnota  $N_A$  může být poté určena z rovnice (19) za předpokladu, že permitivita daného materiálu je rovna  $\epsilon_r = 3$  F/m (tj. hodnota pro organické polovodiče), nebo ze směrnice (sklonu) extrapolací křivky v Obr. 12. Jak již víme,  $V_{fb}$  je hlavní hnací silou pro transport fotogenerovaných nosičů náboje ke sběrným elektrodám.



Obr. 12 Příklad  $C$ - $V$  charakteristiky (vlevo) a její vyhodnocení pomocí MS vztahu (vpravo); svislá čára na obrázku vlevo odděluje oblast napětí, pro kterou je kapacitance určena buď modifikací ochuzené vrstvy ( $V < V_{fb}$ ), nebo nahromaděním menšinových nosičů náboje na rozhraní ( $V > V_{fb}$ ) [86]

Pomocí získané hodnoty  $V_{fb}$  lze vypočítat difúzní potenciál při nulovém napětí z následujícího vztahu [90]

$$V_d = V_{fb} + \frac{k_B T}{q}. \quad (20)$$

Následně lze získat šířku ochuzené oblasti (vrstvy)  $W_D$  užitím rovnice [90]

$$W_D = \sqrt{\frac{2\epsilon_r\epsilon_0 V_d}{qN_A}}. \quad (21)$$

Oblast vyčerpání (ochuzená oblast) totiž nemá ostrou hranici s oblastí kvazineutrální (tj. oblastí, kde je hustota kladných a záporných nábojů stejná), ale je zahnutá (zaoblená). Tato přechodová

oblast je potom obvykle definována svou šířkou (svým rozměrem), která je charakterizována pomocí Debyeovy délky (ta bývá stejného řádu jako tloušťka filmu, řádově nm).

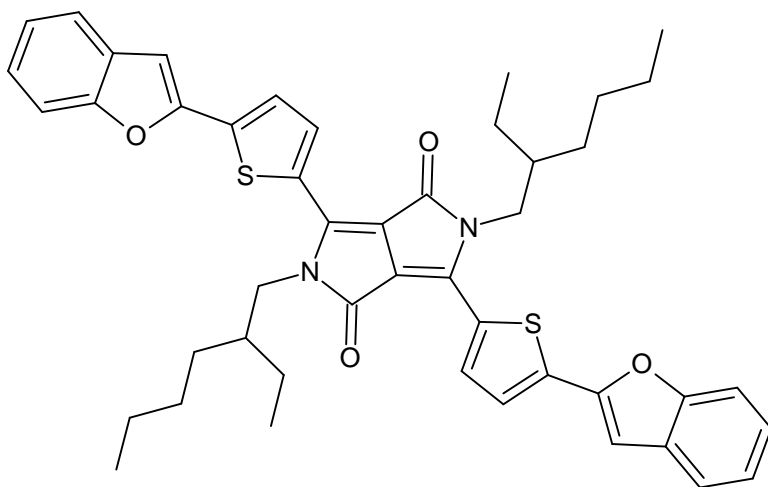
Detailněji se této metodě charakterizování organických solárních článků, kde se využívá C-V měření, věnovali v příspěvcích [91] a [92]. V [91] dokumentují, že místo nejčastěji používané standardní S křivky, tj. závislosti  $C^{-2} = f(V)$ , by bylo mnohem vhodnější a efektivnější využívat závislosti  $C^{-2/3} = f(V)$ , protože tato charakteristika má lineárnější průběh. V [92] zjistili, že měření C-V charakteristik závisí výrazně od teploty a zvolené frekvence při měření, a proto doporučují provést revizi všech dříve publikovaných článků a měřit za předem jasně stanovených a definovaných podmínek.

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Tato část práce se zabývá popisem materiálů použitých pro přípravu organických solárních článků, přípravou daných vzorků a metodami jejich charakterizace. Hlavním cílem experimentální části práce bylo studium optických a zejména elektrických vlastností tenkých filmů organických materiálů. Optické vlastnosti byly studovány pomocí optického mikroskopu, UV-VIS spektroskopie a profilometrie; elektrické a dielektrické vlastnosti byly analyzovány použitím IS analýzy a měřením volt-ampérových charakteristik, přičemž doplňující údaje byly nejčastěji poskytnuty mikroskopií atomárních sil (Atomic Force Microscopy, AFM), Ramanovou spektroskopií a dalšími.

#### 3.1 Materiály

Byla studována zejména elektron-donorní molekula derivátu diketopyrrolopyrrolu (DPP), a sice molekula DPP(TBFu)<sub>2</sub> se systematickým názvem 3,6-bis[5-(benzofuran-2-yl)thiopen-2-yl]-2,5-bis(2-ethylhexyl)-1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pyrrol, dodávaná firmou COC Rybitví (viz *Obr. 13*), což je nízkomolekulární sloučenina intenzivně studovaná elektron-donorový materiál pro OSC (nejvyšší dosažené *PCE* se pohybují kolem 4,4 % až po 5,2 % [93], [94], [95]). Některé vlastnosti tohoto materiálu, s ohledem právě na použití v OSC, jsou shrnuty v tabulce (viz *Tabulka II*).



*Obr. 13* Strukturní vzorec molekuly DPP(TBFu)<sub>2</sub>

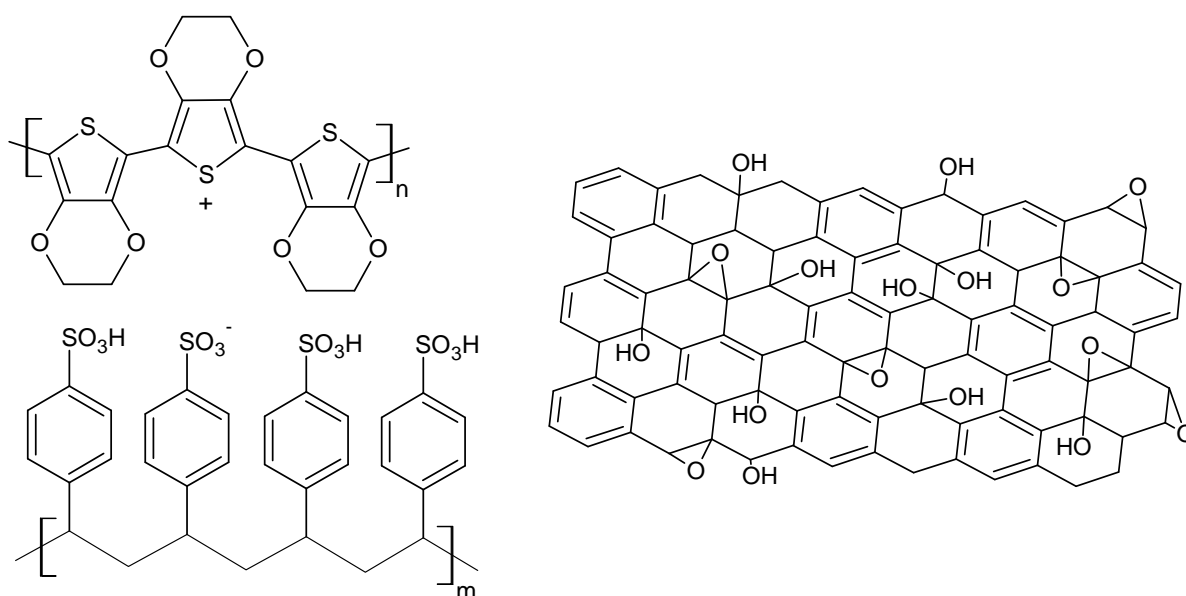
Jako elektron-akceptorní materiály byly využívány fullerén C<sub>60</sub> a deriváty fullerénů PC<sub>60</sub>BM, PC<sub>70</sub>BM a TC<sub>60</sub>BM, přičemž pro vytvoření BHJ byl nejčastěji použit PC<sub>60</sub>BM a TC<sub>60</sub>BM. Strukturní vzorce těchto molekul lze najít na *Obr. 5*. C<sub>60</sub>, PC<sub>60</sub>BM a TC<sub>60</sub>BM byly dodány firmou Sigma Aldrich (Steinheim, Německo), PC<sub>70</sub>BM firmou Ossila (Sheffield, Velká Británie). Jejich základní vlastnosti z hlediska OSC jsou shrnuty v tabulce níže (viz *Tabulka II*).

Tabulka II Vybrané vlastnosti studovaných materiálů

Materiál	Vlastnosti
DPP(TBFu) <sub>2</sub>	pevná látka rozpustná v chloroformu (CHCl <sub>3</sub> , 15 mg/ml), donor elektronů, $\mu_{p1} = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , $\mu_{p2} = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , HOMO = -5,14 eV, LUMO = -3,39 eV, $E_g = 1,75 \text{ eV}$ [95], [96], [97]
C <sub>60</sub>	pevná látka rozpustná v organických rozpouštědlech (7 mg/ml v CHCl <sub>3</sub> ), akceptor elektronů, HOMO = -6,20 eV, LUMO = -4,50 eV, $E_g = 1,70 \text{ eV}$ [98]
PC <sub>60</sub> BM	pevná látka dobře rozpustná v CHCl <sub>3</sub> (50 mg/ml), akceptor elektronů, $\mu_e \sim 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , HOMO = -5,93 eV, LUMO = -3,91 eV, $E_g = 2,02 \text{ eV}$ [99], [100], [101]
PC <sub>70</sub> BM	pevná látka dobře rozpustná v CHCl <sub>3</sub> (80 mg/ml), akceptor elektronů, $\mu_e \sim 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , HOMO = -5,87 eV, LUMO = -3,91 eV, $E_g = 1,96 \text{ eV}$ [99], [102], [103]
TC <sub>60</sub> BM	pevná látka dobře rozpustná v organických rozpouštědlech, akceptor elektronů, HOMO = -5,83 eV, LUMO = -3,8 eV, $E_g = 2,03 \text{ eV}$ [104]

Kde  $\mu_{p1}$  je pohyblivost děr v materiálu DPP(TBFu)<sub>2</sub> bez tepelného ošetření,  $\mu_{p2}$  je pohyblivost děr tepelně ošetřeného DPP(TBFu)<sub>2</sub>,  $\mu_e$  je pohyblivost elektronů a  $E_g$  je šířka zakázaného pásu.

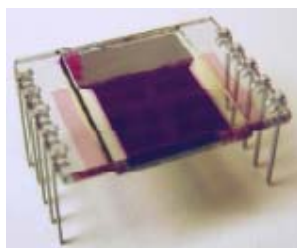
Během přípravy fotovoltaických článků byly dále využívány další pomocné materiály sloužící především jako vrstva pro transport děr (HTL) – tj. oxid grafenu (GO) a poly(3,4-ethylendioxythiofen):polystyrensulfonát (PEDOT:PSS). Strukturní vzorce těchto molekul lze najít na Obr. 14. PEDOT:PSS byl zakoupen od firmy Ossila, GO potom od firmy Danubia NanoTech (Bratislava, Slovensko).



Obr. 14 Strukturní vzorec molekuly PEDOT:PSS (vlevo) a struktura GO se zanedbáním menších postranních funkčních skupin (karboxylové, karbonylové, esterové atd.) – Lerf-Klinowski model (vpravo) [105], [106]

### 3.2 Popis a příprava vzorků

Byly připraveny dva typy vzorků: vzorky pro optická měření (tj. tenké filmy zkoumaných materiálů na křemenném skle Herasil® 102 od firmy Heraeus Quarzglas, Kleinostheim, Německo) a pro optoelektrickou charakterizaci OSC s klasickou strukturou (tj. struktura substrát/elektroda/HTL/aktivní vrstva/elektroda). Finální struktura připraveného fotovoltického článku (ITO/PEDOT:PSS/DPP(TBFu)<sub>2</sub>:PC<sub>60</sub>BM/Al) je zobrazena na *Obr. 15*. Měřený vzorek se skládá z Ossila substrátu, což je skleněná podložka s vrstvičkou ITO (směsný oxid india a cínu, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SnO<sub>2</sub>), která díky své vysoké vodivosti zastává funkci spodní elektrody (je transparentní pro vlnové délky nad 350 nm). Takovýto substrát (stejně tak jako křemenné sklo pro optická měření) se důkladně očistí v ultrazvukové lázni obsahující postupně tenzid (neodisher LM 3 od firmy Miele, Princeton, New Jersey, USA; 15 min) nebo 5% roztok NaOH (15 min), Mili-Q vodu (30 min) a nakonec aceton/isopropylalkohol (30 min). Na takto připravený substrát sklo/ITO se rotačním nanášením nanese HTL vrstva PEDOT:PSS, popř. tiskem za předem definovaných podmínek vrstva GO. Tenký film PEDOT:PSS byl před nanášením aktivní vrstvy ošetřen tepelným žíháním (150 °C po dobu 30 min) za účelem odstranění zbytkového rozpouštědla (zbytkové vody). Následuje depozice aktivní vrstvy (mix DPP s PCBM, rotační nanášení) a taktéž její tepelné ošetření (110 °C, 10 min – modifikace morfologie a odstranění zbytkového rozpouštědla). Po této úpravě se vakuově napaří hliníkové kontaktovací plošky, které plní funkci horního kontaktu OSC.



*Obr. 15* Finální struktura připraveného fotovoltického článku

Vzorky byly většinou připravovány v čistých laboratořích (třída C), výjimku tvoří pouze vrstvy tištěné materiálovým tiskem, které byly nanášeny v běžné chemické laboratoři za standardních podmínek (okolní atmosféra, pokojová teplota). Čisté laboratoře (viz *Obr. 16*) jsou vybaveny gloveboxem MB-200B MBRAUN (od firmy M. Braun Inertgas-Systeme GmbH, Garching, Německo), který umožňuje přípravu vzorků v inertní dusíkové atmosféře s minimálním obsahem kyslíku a také vzdušné vlhkosti (méně než 0,1 ppm).



*Obr. 16* Čisté laboratoře s gloveboxy MB-200B MBRAUN pro přípravu OSC



Vzorky připravované v gloveboxu byly nakonec zapouzdřeny epoxidovou pryskyřicí (EE1 zapouzdřovací epoxid v tekutém stavu od firmy Ossila) a sklíčkem pro jejich ochranu (zamezení degradace materiálu). Epoxidová pryskyřice se vytvrzuje po dobu 30 minut pod UV lampou.

### ***Depoziční metody***

Depoziční metody tenkých vrstev byly vybrány dle rozpustnosti materiálů v organických rozpouštědlech. Nerozpustné materiály byly nanášeny pomocí vakuové depozice, a to pomocí vakuové napařovačky MB-ProVap-5 od firmy MBRAUN situované v gloveboxu (viz Obr. 17).



*Obr. 17 Vakuová napařovačka MB-ProVap-5 od firmy MBRAUN situovaná v gloveboxu*

Tyto metody byly použity pro přípravu vrstev fullerenu  $C_{60}$  a Al elektrod. Studovaný materiál DPP(TBFu)<sub>2</sub> a deriváty fullerenu  $PC_{60}BM$  a  $PC_{70}BM$  jsou dobře rozpustné v organických rozpouštědlech, jako je například chlorbenzen, chloroform, toluen a další, tedy tenké vrstvy z těchto materiálů byly připraveny pomocí rotačního nanášení. Tato depoziční laboratorní metoda tenkých vrstev byla použita zejména pro nanášení filmů PEDOT:PSS a aktivní vrstvy (tj. směs DPP(TBFu)<sub>2</sub> a  $PC_{60}BM$  nebo  $PC_{70}BM$  v hmotnostním poměru 3:2). Rotační nanášení bylo realizováno využitím spin-coateru KW-4A CHEMAT Technology (za standardních podmínek v běžné laboratoři) nebo spin-coateru MB-SC-200 MBRAUN zabudovaného v gloveboxu. Fotoaktivní materiál byl nanesen z roztoku chloroformu obvykle při 2500 otáčkách za minutu (dynamický spin-coating po dobu 30 sekund), PEDOT:PSS byl deponován ze zakoupené vodní disperze při 3000 otáčkách za minutu (dynamický spin-coating, 50 s). Kromě rotačního nanášení byly studovány i další alternativní způsoby nanášení z roztoků, jako je např. materiálový tisk.

Inkoustový tisk se provádí pomocí materiálové tiskárny Fujifilm Dimatix DMP-2831 (od firmy Fujifilm Holdings, Valhalla, New York, USA; viz Obr. 18) Tisknut byl zejména materiál GO, a to nanesením 2, 5 nebo 10 překrývajících se vrstev tohoto materiálu na očištěné křemenné substráty nebo Ossila substráty sklo/ITO (tvorba kapek byla sledována pomocí vestavěné stroboskopické kamery a interakce se substrátem byla kontrolována optickým mikroskopem). Optimální podmínky tisku byly definovány takto: 8 trysek, řídicí napětí 20 V, teplota hlavy 30 °C a teplota substrátu 45 °C. Zásobní roztok (inkoust) GO byl připraven smísením 2 ml vodné disperze GO; 0,8 ml ethanolu; 0,8 ml isopropylalkoholu a 0,2 ml hexanolu. Směs byla následně přefiltrována přes celulosový filtr (0,45  $\mu m$ ) a míchána po dobu 60 minut. Tato depozice byla realizována za standardních laboratorních podmínek.



*Obr. 18 Materiálová tiskárna Fujifilm Dimatix DMP-2831*

### **3.3 Experimentální metody**

#### **3.3.1 Optická charakterizace**

Optické metody pro měření tloušťky a homogenity vrstev mohou poskytnout cenné informace o funkčnosti a kvalitě připravených elektronických součástek [107], [108].

##### ***Optická mikroskopie***

Fotografie vzorků byly pořízeny pomocí optického mikroskopu Nikon Eclipse TE200 (s možností až 40násobného zvětšení) – daný mikroskop je opatřen digitálním fotoaparátem Nikon D5000 pro snadnější zobrazení daných struktur (rychlejší manipulace, pořízení obrázků). Tento optický mikroskop je znázorněn na *Obr. 19*. Takto lze snadno kontrolovat morfologii (krystalinita, distribuce materiálu atd.) a kvalitu připravených vrstev v mikrometrovém měřítku.



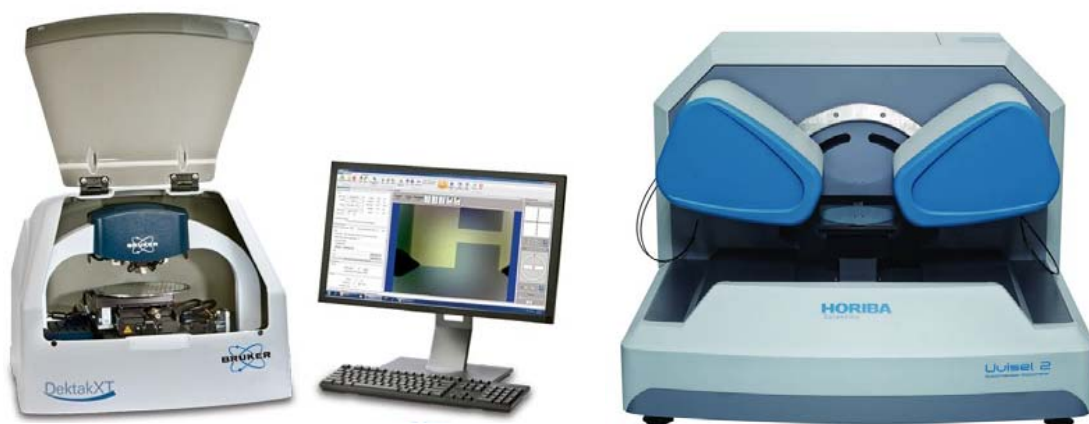
*Obr. 19 Optický mikroskop Nikon Eclipse TE200 [109]*

##### ***Měření tloušťky vrstev***

Tloušťka vrstev je velmi důležitým parametrem, pokud jde o elektrické vlastnosti, a to zejména vzhledem k difúzní délce, což má vliv na optoelektronické vlastnosti všech fotovoltaických článků. Tloušťka vrstvy dále ovlivňuje homogenitu a tím také funkčnost finálních elektronických komponent.

Tloušťka vrstvy byla stanovována dvěma způsoby:

- přímo, za použití mechanické profilometrie (profilometr Bruker Dektak XT, viz Obr. 20),
- bezkontaktně, z elipsometrických spekter (elipsometr UVISSEL 2, Obr. 20), [110], [111].



Obr. 20 Profilometr Bruker Dektak XT (vlevo) [112], elipsometr UVISSEL 2 (vpravo) [113]

### **UV-VIS spektroskopie**

UV-VIS absorpční spektra poskytují informace zejména o absorbanci vrstev v závislosti na vlnové délce světla. Z těchto spekter je pak možné vyčíst informaci o absorpční hraně materiálů a důležitých absorpčních maximech. Případně lze i při znalosti absorpčních koeficientů odhadnout tloušťku vrstev či naopak odhadnout hodnoty absorpčních koeficientů daných materiálu. UV-VIS spektra byly pořízeny pomocí transmisního UV-VIS spektrofotometru Varian Cary 50 (viz Obr. 21), který umožňuje měřit spektra v rozsahu 200 až 900 nm.



Obr. 21 UV-VIS spektrofotometr Varian Cary 50 [114]

### **3.3.2 Elektrická charakterizace**

#### **Měření V-A charakteristik**

Základní parametry OSC byly získány z V-A charakteristik (tj. závislosti elektrického proudu  $I$  procházejícího prvkem elektrického obvodu na přiloženém napětí  $V$ ) měřených při osvětlení a za tmy [71]. Měření V-A charakteristik bylo provedeno na elektrometru Keithley 6517B, popř. Keithley 2601B (od firmy Keithley Instruments, Cleveland, Ohio, USA), přičemž pro změření

daných závislostí za světla byl použit solární simulátor LOT-Oriel LS0916 (třídy AAA od firmy LOT-Oriel, Darmstadt, Německo) s xenonovou výbojkou o výkonu  $1\,000\text{ W/m}^2$  opatřenou filtry simulující spektrum AM 1,5G (aktivní plocha solárních článků byla  $0,04675\text{ cm}^2$ ). Tyto přístroje jsou znázorněny na Obr. 22.



Obr. 22 Sluneční simulátor LOT-Oriel LS0916 s xenonovou výbojkou o výkonu  $1\,000\text{ W/m}^2$  (vlevo) [115], elektrometr Keithley 6517B (vpravo) [116]

### **Měření střídavých charakteristik (frekvenční závislosti) a C-V závislosti**

Tato metoda je široce využívána pro charakterizaci elektrického chování systémů, ve kterých je chování celku ovlivněno množstvím úzce propojených procesů. Účinně tak mohou být studovány např. ekvivalentní modely obvodů, dynamika nosičů náboje, dielektrické vlastnosti připravených struktur atd. [83]. Měření těchto střídavých charakteristik bylo provedeno pomocí impedančního analyzátoru Solartron SI 1260 s přídatným modulem Solartron Dielectric Interface 1296 (od firmy Solartron, Farnborough, Hampshire, Velká Británie; viz Obr. 23) za standardních laboratorních podmínek za tmy i za světla. Měření IS probíhá většinou v rozsahu frekvencí od 1 mHz do 10 MHz. Amplituda střídavého napětí byla nastavena na 0,5 V, stejnosměrné napětí (Bias) na 0 V (pouze v případě perovskitových solárních článků byl Bias postupně měněn od 0 V do 4 V s krokem 1 V). Měření C-V závislosti probíhá při konstantní frekvenci (většinou 100 Hz, tato frekvence se zjistí měřením IS pro různá přiložená předpětí a vyhodnocením dat – v místě, kde dochází k modifikaci tloušťky ochuzené vrstvy je C-V charakteristika závislá od předpětí) a v rozsahu předpětí od  $-1\text{ V}$  do  $1\text{ V}$  s krokem  $0,1\text{ V}$ .



Obr. 23 Impedanční analyzátor Solartron SI 1260 (vlevo) [117], přídatný modul Solartron Dielectric Interface 1296 (vpravo) [118]

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Tato kapitola prezentuje výsledky experimentů zaměřených na studium fotovoltaiického výkonu nízkomolekulárních OSC s objemovým heteropřechodem na bázi DPP(TBFu)<sub>2</sub>:PC<sub>60</sub>BM, popř. DPP(TBFu)<sub>2</sub>:TC<sub>60</sub>BM.

Výsledky jsou rozděleny do dvou oblastí:

1. studium dějů probíhajících na rozhraní aktivní vrstva/kontakt (C-V charakteristiky):
  - vliv tepelného ošetření a ošetření v parách rozpouštědla na celkovou účinnost BHJ OSC založených na bázi DPP(TBFu)<sub>2</sub>:PC<sub>60</sub>BM,
  - vliv napařené vrstvy C<sub>60</sub> (nad aktivní vrstvu) na celkovou účinnost BHJ OSC založených na bázi DPP(TBFu)<sub>2</sub>:PC<sub>60</sub>BM,
2. studium transportních procesů (impedanční spektra):
  - vliv magnetických nanočástic na celkovou účinnost BHJ OSC založených na bázi DPP(TBFu)<sub>2</sub>:TC<sub>60</sub>BM,
  - vliv tištěné vrstvy grafen oxidu na celkovou účinnost BHJ OSC založených na bázi DPP(TBFu)<sub>2</sub>:TC<sub>60</sub>BM,
  - vliv tištěné vrstvy grafen oxidu a její redukce na celkovou účinnost BHJ OSC založených na bázi DPP(TBFu)<sub>2</sub>:TC<sub>60</sub>BM,
  - studium transportu iontů a příčiny záporné kapacity v monokrystalu perovskitu MAPbBr<sub>3</sub>.

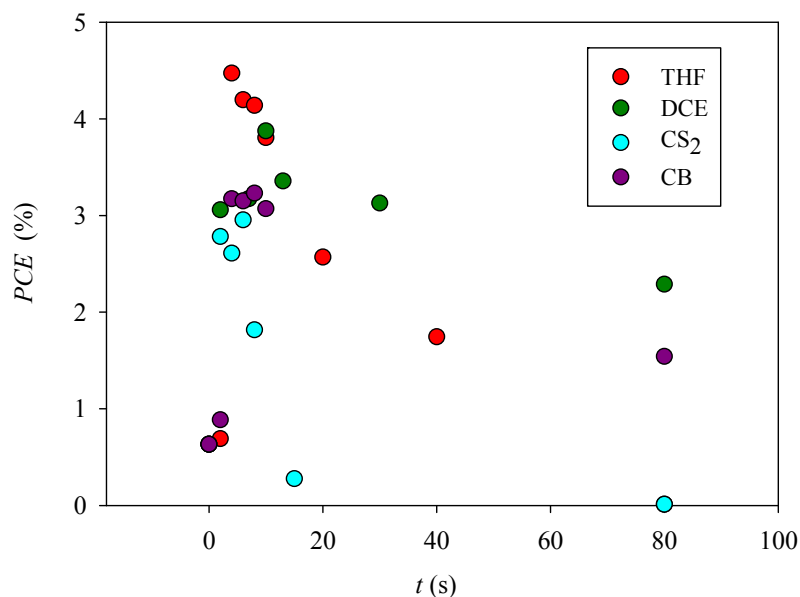
### 4.1 Studium dějů probíhajících na rozhraní aktivní vrstva/kontakt

#### 4.1.1 Tepelné ošetření aktivní vrstvy a její ošetření v parách rozpouštědla

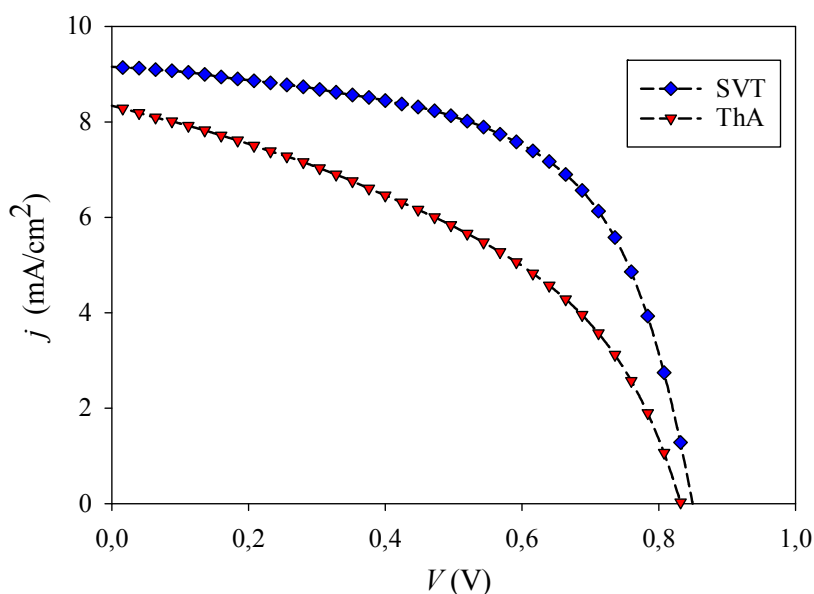
Cílem bylo prozkoumat vliv par rozpouštědla různých rozpouštědel na optické a elektrické vlastnosti OSC na bázi DPP(TBFu)<sub>2</sub>:PC<sub>60</sub>BM. Bylo totiž prokázáno [95], že rozpouštědlem ošetřené (solvent annealing treatment, SVT) OSC mohou v účinnosti překročit ty tepelně upravené (thermal annealing, ThA). Na toto téma již byly provedeny rozsáhlé studie výše uvedeného jevu včetně přesných elektrických měření těchto zařízení [119], [120], [121], což umožňuje podrobnější pohled do procesů probíhajících v těchto zařízeních, zejména pak procesů na rozhraní aktivní vrstva/horní kontakt.

SVT byl aplikován v dusíkové atmosféře při teplotě 25 °C. 2 ml každého rozpouštědla bylo vstříknuto do 30 mm skleněné Petriho misky, která byla uzavřena po dobu 20 minut, aby bylo dosaženo nasycení parami rozpouštědel. Poté byl vzorek připevněn na víko druhé Petriho misky, a ta byla rychle vyměněna s víkem Petriho misky obsahující rozpouštědlo (každý vzorek se nacházel během SVT asi 1 cm nad hladinou rozpouštědla). Po jisté době vzorek odstraněn z ošetrovací komory.

Jak je znázorněno na *Obr. 24* a *Obr. 25*, použití SVT vede ke zvýšení *PCE* – nejlepších výsledků bylo dosaženo při použití tetrahydrofuranu (THF). Použitím THF po dobu 4 s byla dosažena průměrná hodnota *PCE* přibližně 4,5 %, což je podstatně vyšší, než je u tepelně ošetřených referenčních vzorků připravených za stejných podmínek (*PCE* hodnota odpovídala ~ 3,4 %). Všechny funkční solární články (s výjimkou těch, které zdegradovaly při SVT nebo při ThA) prokázaly dobrou reprodukovatelnost měřených výsledků v rozmezí ± 0,2 % *PCE*.



Obr. 24 Účinnosti připravených BHJ OSC ošetřených různými rozpouštědly (THF – tetrahydrofuran, DCE – ethylendichlorid, CS<sub>2</sub> – sirouhlik, CB – chlorbenzen)



Obr. 25 Porovnání V-A charakteristiky BHJ OSC ošetřeného tepelně a pomocí rozpouštědla

Jak je vidět z tabulky níže (viz *Tabulka III*), ošetření vzorků pomocí rozpouštědla (THF po dobu 4 s) má za následek zvětšení  $PCE$ , a to většinou zvýšením hodnot  $FF$  a  $R_{SH}$ , jehož hodnota může být zásadním způsobem ovlivněna vertikální fázovou segregací – vysoká populace fullerenu (materiál pro transport elektronů) na katodě umožňuje snadnější transport elektronů z fullerenu ke katodě. Tato skutečnost je v široké veřejnosti velmi dobře známa – tepelné ošetření nebo ošetření pomocí rozpouštědla může mít za následek vertikální segregaci v jednotlivých složkách BHJ. Za účelem hlubšího náhledu do procesů probíhajících v takovýchto BHJ zařízeních byly provedeny měření C-V závislostí s cílem odhalit změnu koncentrace fullerenu na horním kontaktu (na katodě) – byla tak sledována vertikální segregaci BHJ OSC. V jejím důsledku, správná koncentrace materiálu u kontaktu je velice důležitý parametr, který zásadním způsobem snižuje ztráty (zvyšuje  $R_{SH}$ ) a tím vede ke zlepšení výkonu OSC [122], [123], [124], [125].



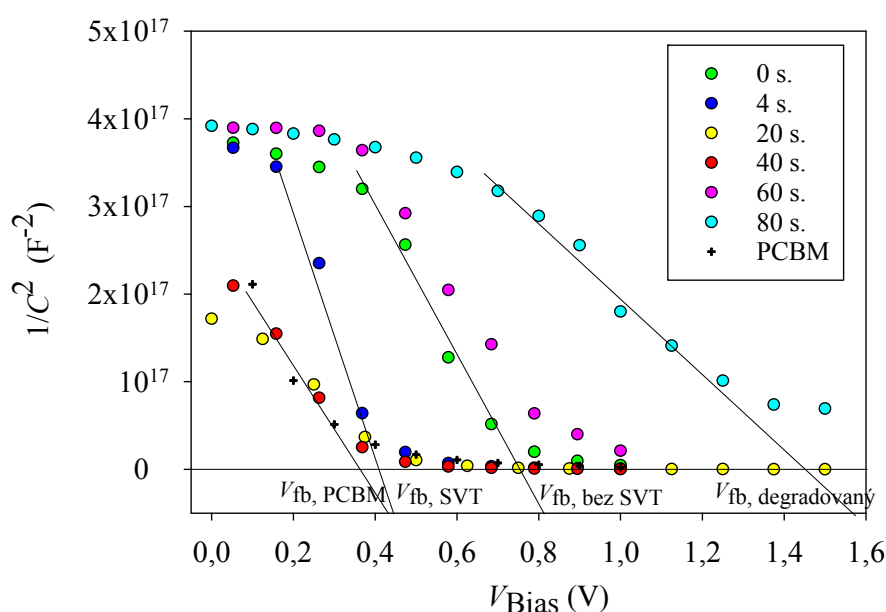
Tabulka III Hlavní fotovoltaické parametry OSC bez ošetření aktivní vrstvy, ošetřených tepelně (110 °C po dobu 10 min) a ošetřených pomocí rozpouštědla (THF po dobu 4 s)

OSC	PCE (%)	$V_{OC}$ (mV)	$j_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	$R_{SH}$ (kOhm·cm <sup>2</sup> )	$R_s$ (Ohm·cm <sup>2</sup> )
Bez ošetření	0,65	963,47	2,43	27	9,26	189,25
ThA	3,40	830,71	7,61	49	6,47	15,43
SVT	4,51	848,72	9,17	59	21,32	7,64

Je dobře známo, že materiál DPP(TBFu)<sub>2</sub> musí být ošetřen buď tepelně [126], [127] nebo pomocí rozpouštědla [95], což má za následek reorganizaci v uspořádání materiálu a zvýšení hodnot PCE. Nicméně bylo nutné zjistit, proč BHJ OSC ošetřené SVT vykazují lepší výsledky než ThA vzorky (v obou případech totiž očividně dochází ke změnám v krystalinitě materiálu).

K vysvětlení tohoto jevu byly provedeny elektrická měření, a to právě Mott-Shottkyho analýzy připravených BHJ OSC.

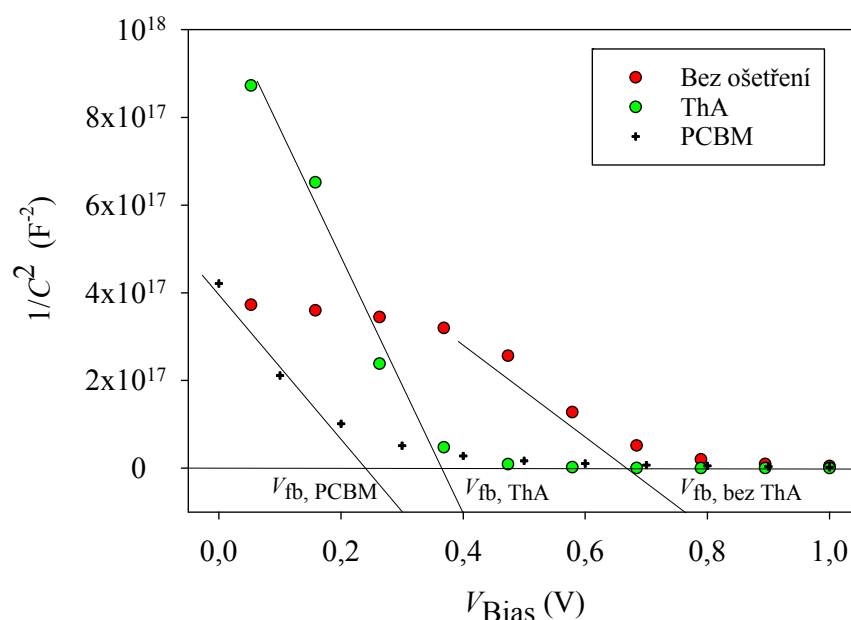
Z měření C-V závislostí vzorků ošetřených pomocí THF (viz Obr. 26, Obr. 27, Tabulka IV a Tabulka V) je jasně vidět, že základní změny v rozložení vertikální fáze vedou ke snížení „flat-band“ potenciálu ( $V_{fb}$ ) a zvýšení hustoty náboje vrstev, což je spojeno právě s reorganizací krystalové struktury a zvýšení koncentrace fullerenu v horní části vrstvy. Časově delší ošetření vzorků (po dobu 20 až 40 sekund) způsobilo další pokles  $V_{fb}$  a jeho hodnota je téměř rovná hodnotě naměřené pro referenční vzorek PCBM. Můžeme tedy konstatovat, že katoda (horní kontakt) je většinou pokryta PCBM, což má za následek snížení rekombinačních procesů v OSC a zlepšení jeho výkonu (viz Obr. 26 a Obr. 27). Naopak SVT po dobu 60 a 80 sekund (výsledkem je dramatické snížení hodnot PCE) ukázalo opačné chování – „flat-band“ potenciál se zvyšuje, avšak hustota nosičů náboje se snižuje. Tato skutečnost byla spojena s degradací materiálu.



Obr. 26 C-V charakteristiky BHJ OSC bez ošetření a ošetřených pomocí rozpouštědla THF v porovnání s čistou vrstvou PCBM

Tabulka IV Parametry stanovené z C-V charakteristik pro BHJ OSC bez ošetření a ošetřených pomocí rozpouštědla THF v porovnání s čistou vrstvou PCBM

OSC	$V_{fb}$ (mV)	$N_A$ (m <sup>-3</sup> )
SVT 0 s	739	$8,87 \cdot 10^{17}$
SVT 4 s	424	$1,65 \cdot 10^{18}$
SVT 20 s	518	$3,15 \cdot 10^{17}$
SVT 40 s	820	$3,44 \cdot 10^{17}$
SVT 60 s	948	$7,14 \cdot 10^{17}$
SVT 80 s	1550	$3,75 \cdot 10^{17}$
PCBM	410	$5,95 \cdot 10^{17}$



Obr. 27 C-V charakteristika BHJ OSC bez ošetření a tepelně ošetřeného vzorku v porovnání s čistou vrstvou PCBM

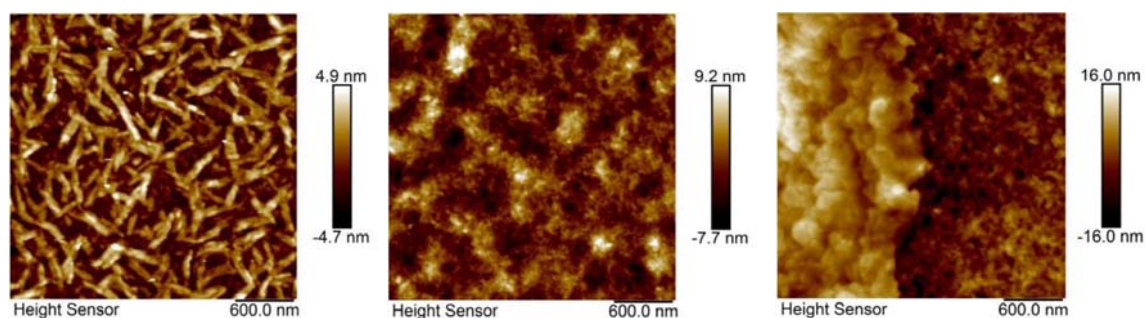
Tabulka V Parametry stanovené z C-V charakteristik pro BHJ OSC bez ošetření a tepelně ošetřeného vzorku v porovnání s čistou vrstvou PCBM

OSC	$V_{fb}$ (mV)	$N_A$ (m <sup>-3</sup> )
Bez ThA ošetření	802	$9,12 \cdot 10^{17}$
ThA	399	$5,01 \cdot 10^{18}$
PCBM	308	$1,67 \cdot 10^{18}$

Výsledky C-V závislostí byly potvrzeny dalším měřením, a to detailním studiem povrchu vzorků pomocí mikroskopu atomárních sil (Atomic Force Microscopy, AFM) a mikroskopie

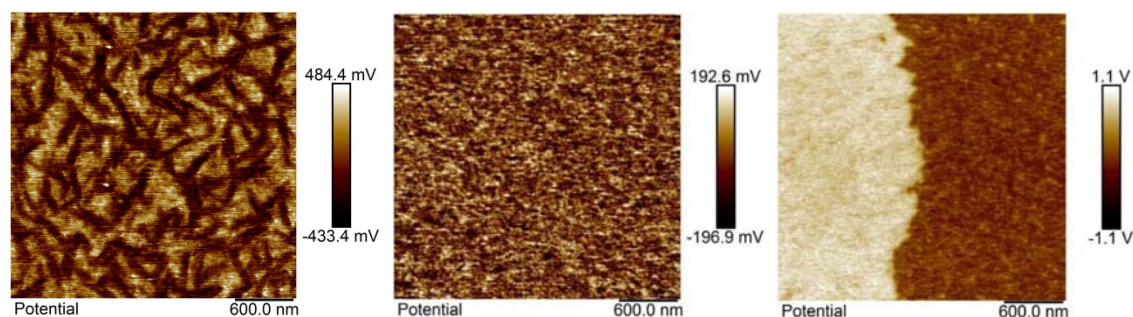


Kelvinovou sondou (viz Obr. 28 a Obr. 29). Jak je vidět z Obr. 28 (vlevo), na povrchu vrstvy lze pozorovat dobře organizované krystaly, které indikují vysoký poměr DPP na povrchu. Nicméně, po 4 vteřinách SVT v THF lze vypořadovat zřetelnou strukturální změnu na povrchu vzorku (viz Obr. 28, uprostřed), u kterého lze předpokládat plnou koncentraci fullerenu na povrchu vzorku, což bylo také prokázáno pomocí elektrického měření. Degradovaný vzorek (SVT v THF po dobu 80 sekund) na Obr. 28 (vpravo) má již na povrchu vnímatelné krystaly a několik poměrně velkých shluků. Jak je možné vidět z Obr. 26, degradovaný vzorek má vysokou koncentraci donoru na povrchu. Tento jev spojujeme s degradací akceptoru po SVT ošetření.



Obr. 28 AFM snímek připraveného vzorku bez jakéhokoliv ošetření (vlevo), ošetřeného pomocí rozpouštědla THF po dobu 4 s (uprostřed) a degradované vrstvy (THF po dobu 80 s, vpravo)

Detailnější studium povrchu daných vzorků bylo provedeno pomocí mikroskopie Kelvinovou sondou (jedná se o bezkontaktní AFM), což je také jedna z metod umožňující pozorovat donor-akceptorové domény v BHJ OSC [128], [129], [130].



Obr. 29 Mikroskopie Kelvinovou sondou: snímek připraveného vzorku bez jakéhokoliv ošetření (vlevo), ošetřeného pomocí rozpouštědla THF po dobu 4 s (uprostřed) a degradované vrstvy (THF po dobu 80 s, vpravo)

Z Obr. 29 je vidět, že vzorek, u kterého bylo dosaženo nejlepších výsledků PCE (Obr. 29, uprostřed) má ve srovnání se vzorkem neošetřeným (Obr. 29, vlevo) odlišnou krystalickou strukturu a také značné rozdíly v hodnotách povrchového potenciálu, což je spojeno právě s převládající koncentrací fullerenu na horním kontaktu. Shluky pozorované na Obr. 28 (vpravo) mají vyšší výstupní práci ve srovnání se zbytkem povrchu jiných vzorků, a tím lze předpokládat, že rozpustný akceptor PC<sub>60</sub>BM vytváří velké krystaly na povrchu a zároveň odkrývá donorní materiál na katodě, který rozhodujícím způsobem zhoršuje výkon OSC.

Tímto měřením bylo prokázáno, že ošetření BHJ OSC pomocí rozpouštědla zlepšuje výkon nízkomolekulárních solárních článků, zejména pokud jde o BHJ OSC založených

na DPP(TBFu)<sub>2</sub>:PC<sub>60</sub>BM. Obdobně i v případě tepelného ošetření aktivní vrstvy dochází ke změně struktury, což vede k vytváření vhodných podmínek pro přeměnu solární energie, a to především díky vysoké krystalinitě a morfologii. Nicméně bylo zjištěno, že ošetření aktivní vrstvy v parách rozpouštědla vykazuje lepší výsledky, než je tomu v případě tepelného ošetření, pokud jde o *PCE*. Měřením kapacitně-napěťových charakteristik bylo ukázáno, že SVT vede k výraznější vertikální fázové segregaci s vynořením se fullerenu u horního kontaktu, což ve svém důsledku výrazně snižuje ztráty (při osvětlení) v parazitních obvodech (zvyšuje výrazně hodnotu  $R_{SH}$ ). Nicméně vystavení vzorků parám rozpouštědla po delší dobu má za následek tvorbu velkých krystalů a degradaci akceptoru při horním kontaktu (odkrytí donoru u katody), což zase negativně ovlivňuje hodnotu *PCE* solárních článků.

#### 4.1.2 Vrstva fullerenu C<sub>60</sub> deponovaná ke katodě

Je dobře známo, že OSC založené na malých molekulách mívají obvykle nízké *FF* ve srovnání se zařízeními na bázi polymerů, a to i přesto, že jejich pohyblivost děr a elektronů jsou podobné. Nicméně výše bylo prokázáno (viz kapitola 4.1.1), že využitím SVT u nízkomolekulárních BHJ OSC na bázi DPP(TBFu)<sub>2</sub>:PC<sub>60</sub>BM (jako aktivní vrstvy) lze hodnoty *FF* výrazně zvětšit, což bylo vysvětleno nárůstem koncentrace fullerenu na katodě – tímto způsobem lze hodnoty *FF* zvýšit až k 60 %.

V souladu s výše zmíněnými fakty [131], [132], vysoká účinnost nízkomolekulárních OSC poté spočívá v efektivní extrakci náboje na katodě – v dalším experimentu tak bylo nastíněno, jak pomocí vložené vrstvy fullerenu C<sub>60</sub> ke katodě lze ovlivnit hodnoty *FF* a tak výrazně zvýšit *PCE* nízkomolekulárních BHJ OSC.

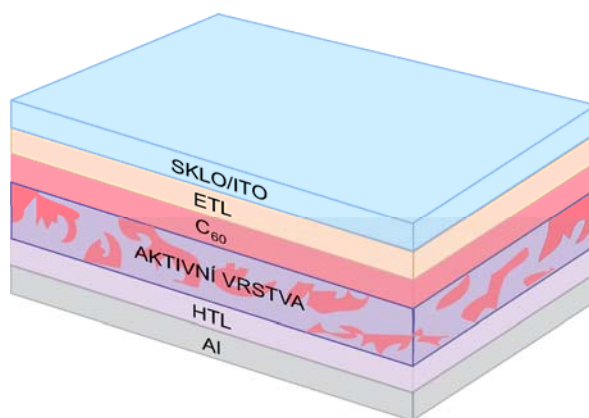
Jelikož invertovaná struktura OSC se zdá být celkově slibnější (dává lepší výsledky *PCE*) než struktura klasická [133], [134], byly připraveny invertované a klasické BHJ OSC na bázi DPP(TBFu)<sub>2</sub>:PC<sub>60</sub>BM. Jak je vidět z tabulky níže (viz *Tabulka VI*), oba typy zařízení mají nízké hodnoty *FF* – obzvláště invertovaná struktura disponuje extrémně nízkou hodnotou *FF* a  $R_{SH}$  ( $FF = 39\%$ ,  $R_{SH} = 3167\ \Omega$ ). Bylo již dříve prokázáno [135], že přidání povrchově aktivní látky (jako je např. DIO) zlepší hodnoty *FF* invertované struktury OSC, nicméně sníží se také hodnota  $j_{SC}$ . Z toho lze předpokládat, že povrchově aktivní látka "uzamkne" počáteční vertikální fázovou segregaci, kde spodní elektroda je částečně pokryta elektron-selektivní vrstvou fullerenu, zároveň DIO ovlivní celkovou morfologii a krystalinitu, což vede k nižší pohyblivosti nosičů náboje. V našem případě je jasně vidět, že hodnota *FF* je snížena převážně nízkou hodnotou paralelního odporu  $R_{SH}$ , který je zase důsledkem špatné koncentrace fullerenu na katodě, jak je znázorněno dále pomocí C-V měření (viz *Obr. 33*).

*Tabulka VI Hlavní fotovoltaické parametry klasických a invertovaných OSC*

Typ struktury	$j_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (V)	<i>FF</i> (%)	$R_{SH}$ (Ohm)	<i>PCE</i> (%)
Klasická	10,16	0,911	50	6635	4,53
Invertovaná	9,37	0,889	39	3167	3,24
Klasická + C <sub>60</sub>	10,56	0,834	56	16333	4,93
Invertovaná + C <sub>60</sub>	10,58	0,847	59	23415	5,29

Již dříve proběhly experimenty, kde byla tepelně napařená vrstva PC<sub>60</sub>BM úspěšně aplikována přes aktivní vrstvu, a to v BHJ OSC na bázi směsi P<sub>3</sub>HT:PC<sub>60</sub>BM [136], [137] – tenká vrstva

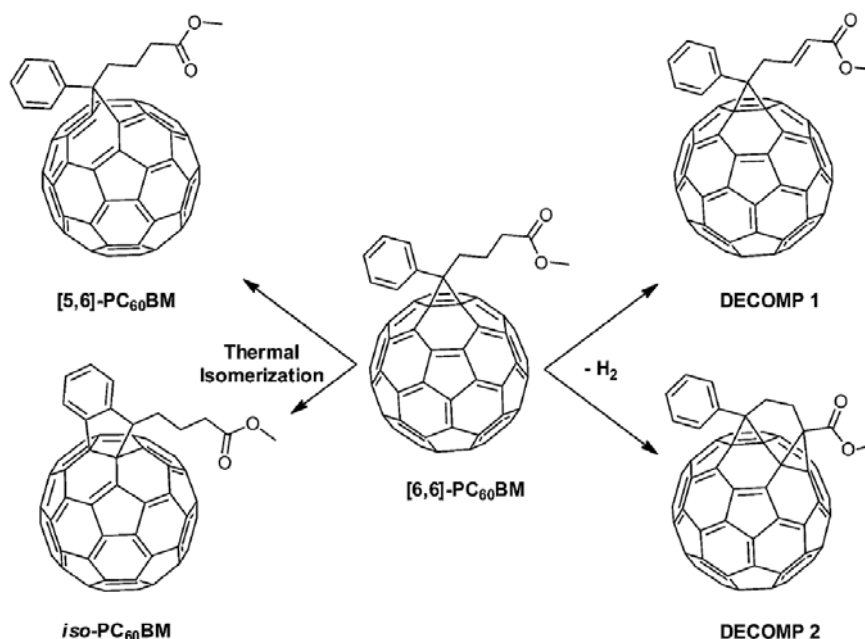
5 až 15 nm PC<sub>60</sub>BM zde nakonec vedla ke zvýšení  $FF$  a  $j_{sc}$  (zlepšený sběr světlem generovaných elektronů a snížení rekombinačních procesů v těchto OSC). Aby byla zvýšena výkonnost našich klasických struktur OSC, byl využit právě výše zmíněný přístup akorát s tím, že namísto napařené vrstvy PC<sub>60</sub>BM o tloušťce 10 nm byla napařena vrstva fullerenu C<sub>60</sub> (viz Obr. 30).



Obr. 30 Invertovaná struktura BHJ OSC rozšířená o vrstvu fullerenu C<sub>60</sub>

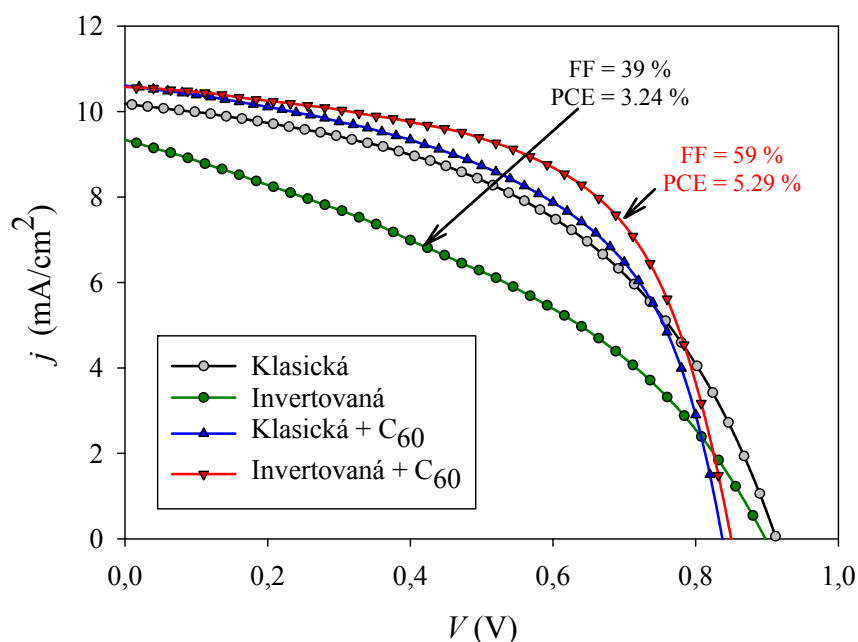
Špatně rozpustný fullerén C<sub>60</sub> (namísto jeho derivátu PC<sub>60</sub>BM) byl vybrán proto, že vysoce rozpustný PC<sub>60</sub>BM není vhodný pro případ invertované struktury BHJ OSC, protože fotoaktivní vrstva je nanášena pomocí rotačního nanášení na vrstvu C<sub>60</sub>.

Základní fullerén (namísto jeho derivátu PC<sub>60</sub>BM) byl vybrán dále ze dvou dalších vážných důvodů. Bylo totiž prokázáno, že v průběhu tepelného napařování PC<sub>60</sub>BM lze pozorovat další různé deriváty fullerenu (v důsledku tepelného rozkladu, viz Obr. 31) – napařené filmy sestávají hlavně z vrstvy PC<sub>60</sub>BM, nicméně asi 15 % materiálu jsou degradované druhy, které jsou velice špatně detekovatelné (hlavní rysy dané molekuly, např. esterové vazby, jsou zachovány). Druhým hlavním důvodem pro výběr C<sub>60</sub> je to, že při napařování PC<sub>60</sub>BM velká část tohoto materiálu se rozkládá bez vypaření a zůstane v kelímku – bez ohledu na rychlost napařování, tato metoda je mimořádně neefektivní, protože pouze malý podíl materiálu je skutečně napařen.



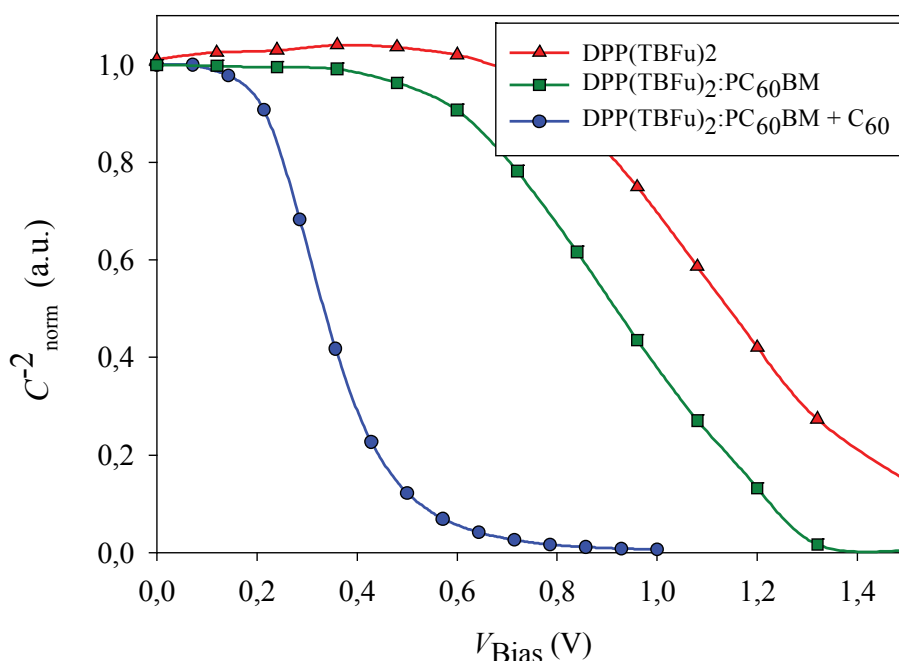
Obr. 31 Struktura různých derivátů fullerenu vytvořených při tepelném rozkladu PC<sub>60</sub>BM [138]

Jak můžeme vidět z tabulky a obrázku níže (viz *Tabulka VI* a *Obr. 32*), začlenění vrstvy fullerenu  $C_{60}$  do struktury BHJ OSC má za následek výrazné zvýšení hodnot  $FF$  a také mírné zvýšení hodnot  $j_{sc}$ . Obecně platí, že účinnost těchto OSC byla srovnatelná s těmi, které byly ošetřeny pomocí SVT [95], [139] – obdobně bylo pozorováno 100% pokrytí katody fullerenem. Nicméně dochází také k poklesu hodnoty  $V_{OC}$  a to je způsobeno tím, že  $C_{60}$  má nižší LUMO hladinu než  $PC_{60}BM$  (podobný efekt byl zaznamenán také u planárních OSC využívajících nízkomolekulárních ftalocyaninů [140]). Hlavní rozdíl v hodnotách  $PCE$  připravených OSC s klasickou strukturou je způsoben nárůstem hodnot  $R_{SH}$  (z 6635  $\Omega$  na 16333  $\Omega$ ). Stejný jev byl nakonec pozorován také v případě BHJ OSC s invertovanou strukturou.



*Obr. 32 V-A charakteristiky BHJ OSC s klasickou a invertovanou strukturou bez/s vrstvou fullerenem  $C_{60}$  (při osvětlení 100 mW/cm<sup>2</sup>)*

MS analýza byla v tomto případě využita k analýze katodové populace (směrnice extrapolací křivky do osy  $x$ ) [122], [123], [139], [141] výše uvedených solárních článků s invertovanou strukturou a s přidanou vrstvou  $C_{60}$  při katodě – výsledky byly porovnány s C-V závislostí vrstvy DPP(TBFu)<sub>2</sub> (viz *Obr. 33*). „Flat-band“ potenciál se pak získá extrapolací sklonu této křivky do osy  $x$ .



Obr. 33 C-V charakteristiky OSC s invertovanou strukturou bez vrstvy C<sub>60</sub>, s vrstvou C<sub>60</sub> v porovnání s C-V závislostí samotné vrstvy DPP(TBFu)<sub>2</sub>

Je zřejmé, že OSC bez přidané vrstvy C<sub>60</sub> vykazují vysokou hodnotu  $V_{fb}$ , což je způsobeno především tím, že katodu pokrývá materiál transportující díry – vysoká hodnota  $V_{fb}$  je porovnatelná s hodnotou čistého donoru DPP(TBFu)<sub>2</sub>. Potom světlem generované nosiče náboje (v tomto případě elektrony) nemohou být efektivně shromažďovány na katodě, protože ta je převážně obsazena materiálem pro transport děr (donorem). Zavedení vrstvy C<sub>60</sub> tloušťky 10 nm ke katodě zajistí její 100% pokrytí elektron-transportním materiálem (fullerenem). Jak je zřejmé z již předešlých C-V měření [122], [123], [139], tento fakt snižuje rekombinační procesy v OSC, což vede k výraznému zvětšení hodnoty  $FF$  a mírnému nárůstu hodnoty  $j_{sc}$ .

Tímto experimentem bylo prokázáno, že přidaná vrstva fullerenu C<sub>60</sub> o tloušťce 10 nm snižuje rekombinační procesy v BHJ OSC s invertovanou strukturou na bázi DPP(TBFu)<sub>2</sub>:PC<sub>60</sub>BM, které jinak vykazují velmi nízké hodnoty  $FF$ . Jedním z hlavních důvodů této nízké hodnoty  $FF$  tepelně ošetřeného OSC s vrstvou DPP(TBFu)<sub>2</sub>:PC<sub>60</sub>BM je nízká koncentrace fullerenu při katodě. Pomocí C-V měření bylo prokázáno, že podíl materiálu pro transport děr je u katody vysoký, což negativně ovlivňuje sběr náboje na rozhraní. Napaření 10 nm tenké vrstvy C<sub>60</sub> při katodě má za následek pokrytí kontaktu elektron-transportním materiálem (fullerenem), což výrazným způsobem zvýší rekombinační odpor, a to ovlivní hodnoty  $j_{sc}$  a převážně  $FF$ . Zvýšení účinnosti bylo pozorováno jak u klasické, tak i u invertované struktury připravených BHJ OSC. V případě OSC s invertovanou strukturou byla získaná  $PCE$  doposud nejvyšší reportovaná pro BHJ OSC založených na bázi DPP(TBFu)<sub>2</sub>:PC<sub>60</sub>BM a taktéž pro nízkomolekulární BHJ OSC na bázi DPP s invertovanou strukturou.



## 4.2 Studium transportních procesů v BHJ OSC

### 4.2.1 Aktivní vrstva OSC dopovaná pomocí magnetických nanočástic

Byla provedena detailní studie OSC dopovaných pomocí různých magnetických nanočástic (MNPs) – feromagnetických ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) a superparamagnetických ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), a to především pomocí impedanční spektroskopie. Analýzou IS dat bylo ukázáno, jak koercitivní elektrické pole od MNPs ovlivňuje výkon solárních článků prodloužením efektivní doby života nosičů náboje. Dále bude nastíněno, že celkový výkon OSC je přímo závislý od magnetického momentu daných MNPs a také od jejich orientace ve vnějším magnetickém poli (VMP), a to v případě nanočástic superparamagnetických. Orientování MNPs v BHJ aktivní vrstvě má za následek nárůst koercitivního pole – to dále zlepšuje výkon fotovoltaické článků díky účinnému sběru náboje za podmínek nulového napětí.

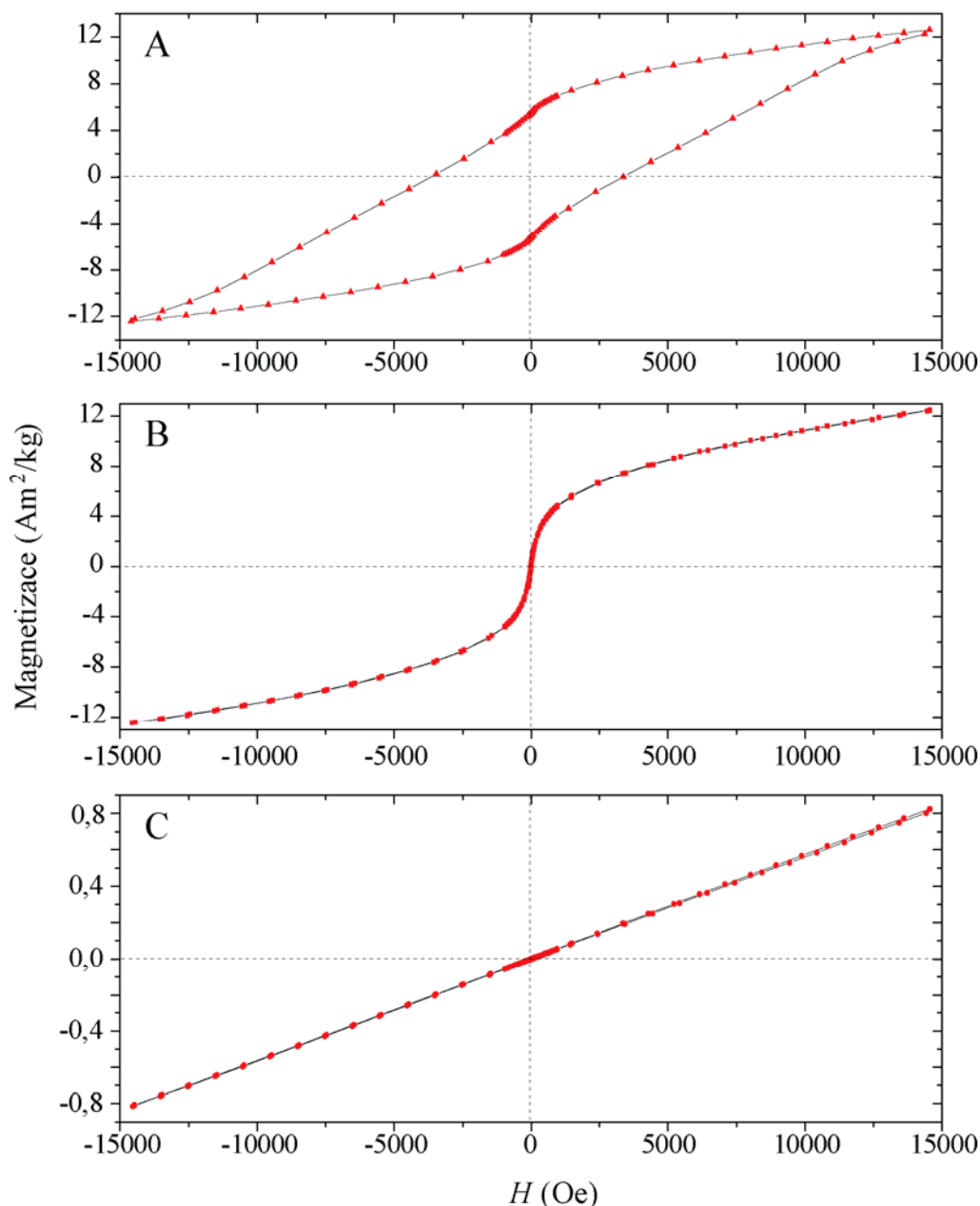
*PCE* organických solárních článků do značné míry závisí na fázové morfologii v tzv. objemovém heteropřechodu (BHJ) [142], [143], který se skládá ze dvou polovodičů s různými energetickými hladinami. Chování organických polovodičů, pokud jde o tvorbu objemového heteropřechodu (tedy dvou vzájemně prostupujících a oddělených fází) v OSC, lze jen těžko předvídat – většina z nedávných rekordů v celkové účinnosti OSC je přímo spojena právě se zlepšením morfologie BHJ. Dalším způsobem, jak zvýšit výkon BHJ OSC, je prodloužit efektivní dobu života nosičů náboje, a to např. dopováním fotoaktivní vrstvy pomocí magnetických nanočástic – lze tak dosáhnout efektivního sběru fotogenerovaných nosičů náboje [144], [145], [146].

Bylo popsáno v [146], že koercitivní elektrické pole v důsledku dipólových interakcí od  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetických nanočástic (MNPs) rozptýlených v BHJ vrstvě vykazuje potenciál ke zvýšení účinnosti BHJ OSC na bázi polymer-fulleren. Kromě toho, orientace MNPs (uvnitř fotoaktivní BHJ vrstvy) působením vnějšího magnetického pole (neodymový magnet) za zvýšené teploty ukázala další nárůst celkové *PCE* [146] – dipólové přeorientování MNPs vede k dalšímu zesílení koercitivního elektrického pole.

Pozornost zde byla zaměřena na popsání vlivu dopování OSC na bázi nízkomolekulárních materiálů pomocí různých magnetických nanočástic. Feromagnetické ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) a tři typy superparamagnetických nanočástic ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  – vysoká magnetizace a  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  – nízká magnetizace) byly dispergovány ve směsi  $\text{DPP}(\text{TBFu})_2\text{:TC}_{60}\text{BM}$ , a to v hmotnostním poměru  $\text{MNPs:DPP}(\text{TBFu})_2 = 1:99$ . Tyto spinel feritové MNPs byly použity z důvodu přímé možnosti ladit magnetické vlastnosti daných nanočástic chemickou manipulací. Spinelové ferity jsou momentálně předmětem velkého zájmu v základní vědě, a to zejména s cílem prozkoumat základní vztahy mezi magnetickými vlastnostmi a jejich krystalovou strukturou a chemickými vlastnostmi [147]. Spinel feritové MNPs připravené koprecipitační metodou byly stabilizovány kyselinou olejovou. Kyselina olejová zde slouží jako povrchově aktivní látka, která poskytuje sterickou stabilizaci nanočástic proti van der Waalsovým silám a magnetické přitažlivosti a tím brání aglomeraci [148]. Tato povrchově aktivní látka reguluje růst nanočástic a zabraňuje procesu Ostwaldova zrání. Také předchozí výsledky [149] ukazují, že MNPs stabilizované kyselinou olejovou jsou schopné zabránit absorpci vody, oxidaci a mohou být stabilně dispergovány v organických rozpouštědlech nebo minerálním oleji.

Magnetické vlastnosti  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  MNPs byly studovány pomocí vibračního magnetometru (VSM) při pokojové teplotě s aplikovaným magnetickým polem o velikosti

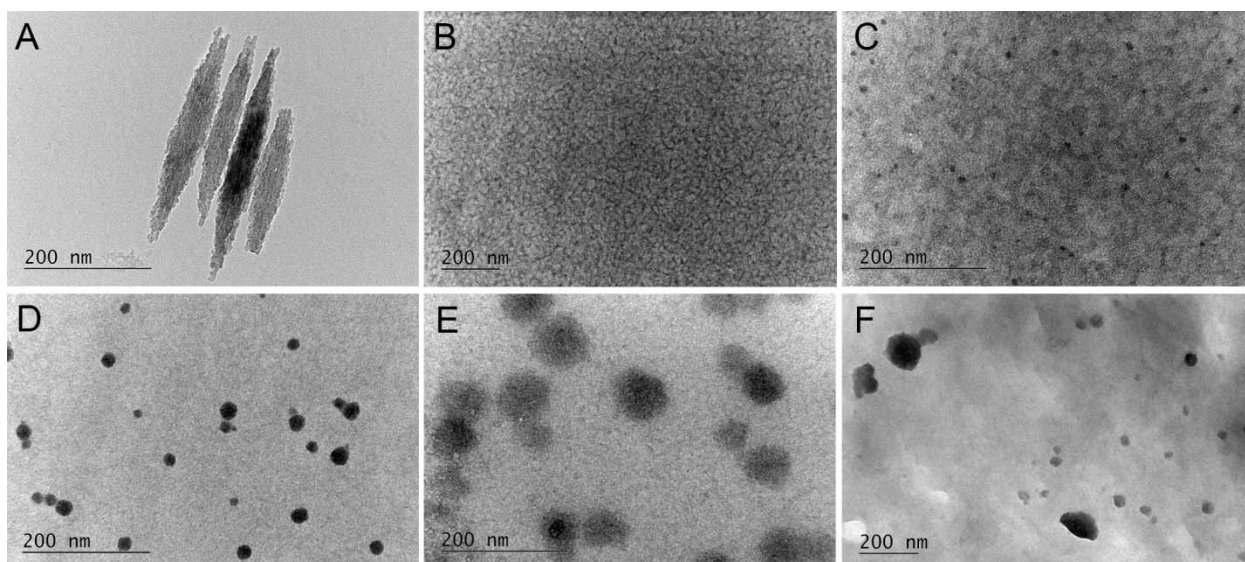
15 kOe. Magnetická hysterezní smyčka  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  MNPs je znázorněna na *Obr. 34a* – výsledky ukázaly, že  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanočástice vykazují feromagnetické chování. Naopak  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  MNPs vykazují superparamagnetické chování (viz *Obr. 34b* a *Obr. 34c*) – při cyklickém aplikování magnetického pole od  $-15$  kOe do  $15$  kOe vykazuje hysterezní křivka těchto MNPS nulovou koercivitu a také remanenci (remanentní magnetizaci). Z *Obr. 34c* je dále zřejmé, že magnetizace  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  MNPs se stále zvyšuje s aplikovaným magnetickým polem a hodnota nedosáhne saturace ani v přítomnosti velmi silného magnetického pole, tj.  $15$  kOe.



*Obr. 34 Hysterezní křivky  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (a),  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (b) a  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (c) MNPs připravených koprecipitační metodou v přítomnosti kyseliny olejové*

Aktivní vrstva  $\text{DPP}(\text{TBFu})_2\text{:TC}_{60}\text{BM}$  dopovaná pomocí MNPs byla zkoumána využitím TEM mikroskopu – bylo především nutné prokázat přítomnost MNPs v BHJ vrstvě a prostudovat její kvalitu. Jak je znázorněno na *Obr. 35*, nedopovaná organická aktivní vrstva (*Obr. 35b*) je jasně

odlišná od vrstev dopovaných – MNPs vytváří relativně homogenní disperzi (tmavé skvrny) v aktivní vrstvě. Je však třeba poznamenat, že v případě vrstvy dopované pomocí  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (Obr. 35e) a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (Obr. 35f) dochází k aglomeraci částic – aglomeráty mají zřetelně větší velikost než je velikost samotných MNPs. V případě  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  lze tuto skutečnost spojit s magnetickou interakcí mezi feromagnetickými částicemi, čímž vznikají aglomerace různé velikosti. V případě vrstvy dopované pomocí  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (pozorovány jsou aglomeráty o velikosti 20–30 nm) předpokládáme, že v důsledku nízké krystalinity  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nedochází k úplnému dispergování v organické vrstvě.



Obr. 35 TEM analýza: orientované  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  MNPs v důsledku působení vnějšího magnetického pole (a), nedopovaná aktivní vrstva  $\text{DPP}(\text{TBFu})_2:\text{TC}_{60}\text{BM}$  (b), aktivní vrstva dopovaná pomocí  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (c),  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (d)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (e) a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (f) MNPs

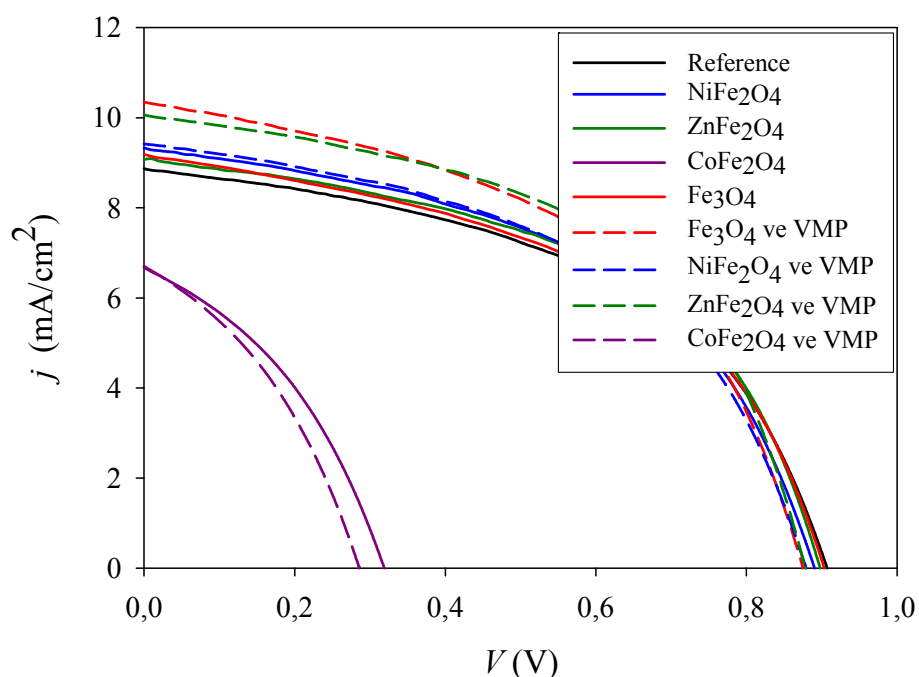
Analýzou výsledné účinnosti připravených nedopovaných a dopovaných BHJ OSC při osvětlení (viz Tabulka VII a Obr. 36) je zřejmé, že dopování fotoaktivní BHJ vrstvy pomocí superparamagnetických NPs má za následek především zvýšení hodnoty  $j_{\text{SC}}$ . BHJ OSC dopované pomocí  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  MNPs (ovšem nevystavené působení VMP) vykazaly zvýšení hodnot  $j_{\text{SC}}$  o 3,5 %, 5,2 % a 2,1 % (v příslušném pořadí) v porovnání s referenčním článkem. Je třeba poznamenat, že ve všech výše uvedených případech došlo ke snížení hodnoty napětí naprázdno (v porovnání s referenční hodnotou). To lze vysvětlit např. tím, že koercitivní pole nerovnoměrně ovlivňuje molekulární orbitály donoru a akceptoru [150].



Tabulka VII Hlavní fotovoltaické parametry připravených BHJ OSC

Typ struktury	$j_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (mV)	$FF$ (%)	$PCE$ (%)	$R_S$ (Ohm·cm <sup>2</sup> )	$R_{SH}$ (Ohm·cm <sup>2</sup> )
Referenční článek	8,87	906	50	4,02	15,27	10899
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9,18	902	49	4,05	13,19	8863
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ve VMP	10,34	864	49	4,37	12,44	8113
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,33	891	50	4,16	14,30	10109
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ve VMP	9,42	873	50	4,11	12,65	9671
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,06	898	52	4,23	12,26	10462
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ve VMP	10,06	877	52	4,58	10,30	10604
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,69	320	38	0,81	13,59	2762
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ve VMP	6,71	286	39	0,75	12,58	2836

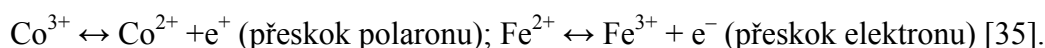
Za účelem orientace MNPs uvnitř aktivní vrstvy byl na články za zvýšené teploty (80 °C) umístěn neodymový magnet po dobu 10 minut – dochází k orientování MNPs v jednom směru. To vede k nárůstu koerktivního elektrického pole díky dipólovým interakcím a to má za následek lepší disociaci fotogenerovaných nosičů náboje při zkratu, což vede ke zvýšení hodnoty proudu nakrátko  $j_{SC}$ . Zároveň se zvýšením hodnoty  $j_{SC}$  je pozorován také mírný pokles hodnoty  $V_{OC}$  v porovnání s referenčním článkem, a to o ~ 30 mV. Pak lze předpokládat, že koerktivní pole změní molekulární orbitály daných materiálů. Po úplné orientaci MNPs v dopovaných OSC (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) se hodnota  $j_{SC}$  zvýší o 16,6 %, 6,2 % a 13,4 % v uvedeném pořadí MNPs. Je důležité poznamenat, že dopování pomocí CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> vede ke zhoršení fotovoltaických vlastností daného OSC a po orientaci MNPs ve vnějším magnetickém poli se jejich vlastnosti dále zhoršují.



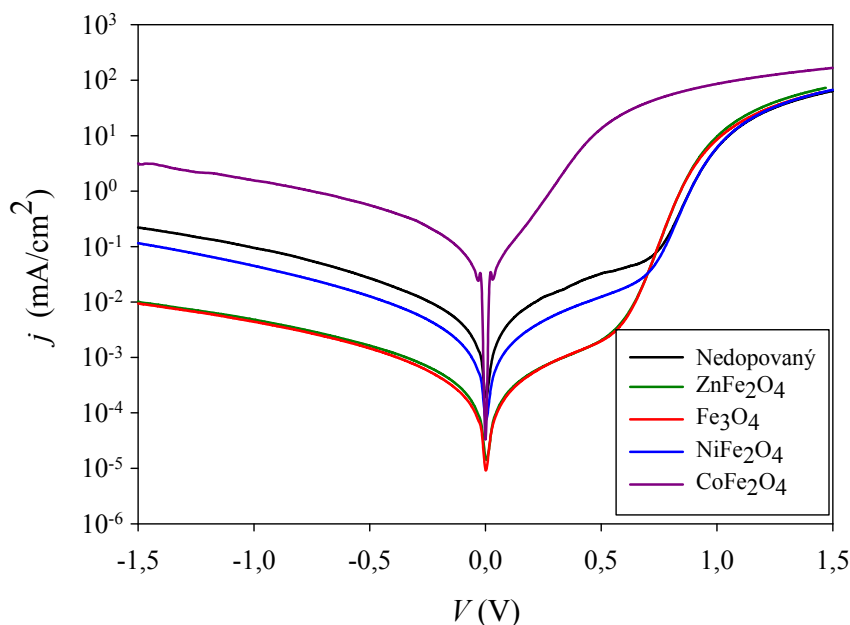
Obr. 36 V-A charakteristiky dopovaných BHJ OSC při osvětlení 100 mW/cm<sup>2</sup>

Vynesím V-A charakteristik měřených za tmy (viz Obr. 37) můžeme pozorovat charakteristické křivky OSC (v semilogaritmickém měřítku) pro nedopované i dopované ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) struktury s kontaktní bariérou poblíž  $V_{\text{OC}}$ . Je zajímavé, že hodnoty proudu pozorované u dopovaných vrstev jsou podstatně nižší (pro napětí menší než  $V_{\text{OC}}$ ) než v případě referenčního vzorku. Také lze poznamenat, že diodové charakteristiky za tmy se zlepšují s magnetickým momentem dopujícího materiálu.

Články s  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  MNPs vykazují velmi nízkou účinnost fotovoltaiické přeměny při osvětlení  $100 \text{ mW/cm}^2$  ( $PCE$  menší než 1 %) – V-A charakteristika za tmy vykazuje mnohem vyšší proud v porovnání s ostatními vzorky, také s vyšší hodnotou paralelního odporu (důvodem je zejména nižší energetická bariéra na kontaktu) [151]. Tento jev může být spojen s přeskokem elektronu/polaronu v  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanočásticích [152]. Díky lokalizovaným elektronům v kobaltu se zvyšuje elektrická vodivost v důsledku přeskočků elektronu v krystalové mřížce mezi  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  ionty a přeskočků díry (polaronu) mezi  $\text{Co}^{3+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  ionty (oxidačně-redukční reakce). Tyto rovnice lze zapsat následovně:



Proto lze předpokládat, že dopování aktivní vrstvy BHJ OSC magnetickými nanočásticemi  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sice zlepšuje diodovou charakteristiku za tmy, nicméně přeskok mezi ionty může působit jako past pro fotogenerované nosiče náboje.



Obr. 37 Temnotní V-A charakteristiky nedopovaných a dopovaných BHJ OSC vystavených působení vnějšího magnetického pole

Impedanční spektroskopie (IS) zde byla využita k detailnější analýze výše uvedených dopovaných BHJ článků. Měření IS, definované rovnicí

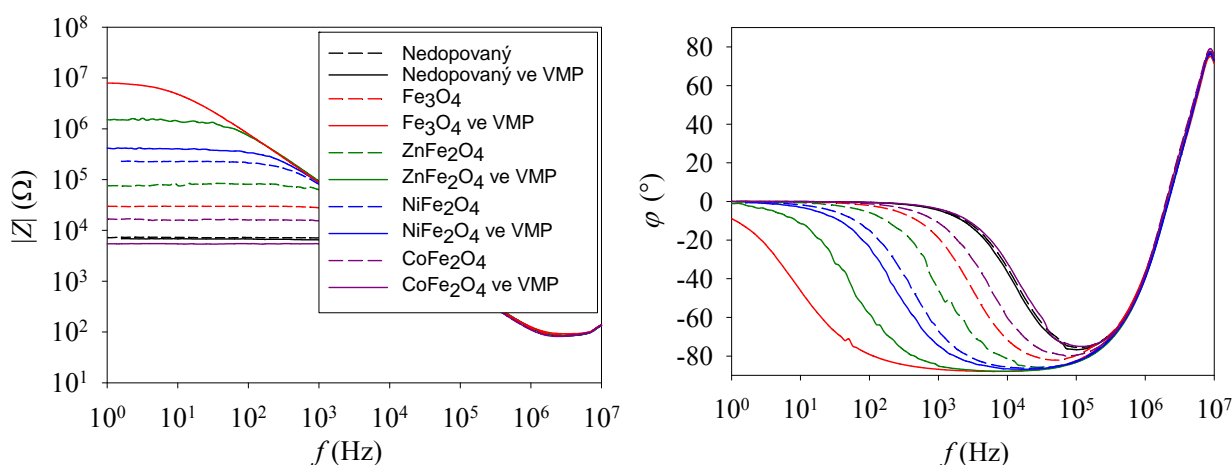
$$Z = |Z| \exp(j\varphi) = Z' + iZ'', \quad (22)$$

v tomto případě vychází z měření velikosti impedance  $|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$  a fázového posuvu mezi rezistancí a reaktancí  $\varphi = \arctg(Z''/Z')$ , kde  $Z'$  a  $Z'' = -1/\omega C$  jsou rezistance, resp. reaktance sériového obvodu.

Ze závislosti fázového posuvu na frekvenci (viz Obr. 38, vlevo) je zřejmé, že při nízkých frekvencích mají články odporový charakter ( $\varphi = 0^\circ$ ), poté se úhel snižuje až na hodnotu  $-90^\circ$  (kapacitní charakter), což naznačuje paralelní RC obvod. Při vysokých frekvencích se fázový posuv mění od  $-90^\circ$  do  $+90^\circ$ , což je důsledek indukce způsobené měřicím zařízením a její vliv nebude dále posuzován. V místech, kde  $\varphi = 0^\circ$  (dvě charakteristické frekvence), se nachází rekombinační/paralelní a sériový odpor ( $R_{\text{rec}}$ , resp.  $R_S$ ) ekvivalentního obvodu našeho solárního článku.

Orientování MNPs uvnitř aktivní vrstvy (užitím neodymového magnetu) prokázalo zajímavé chování. Superparamagnetické NPs ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) vykázaly posun kapacitního charakteru do nižších frekvencí v závislosti na jejich magnetizaci – to znamená, že největší posun byl pozorován pro  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dopované vzorky. Tento efekt byl spojen s orientací MNPs uvnitř organické vrstvy, potom součet dipólů určujících koercitivní pole se zvyšuje. Nicméně v případě BHJ OSC dopovaných pomocí feromagnetických  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  NPs, jak je znázorněno na Obr. 38, bylo prokázáno inverzní chování.

Dále lze říci, že dopováním OSC superparamagnetickými nanočásticemi ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) dochází ke zvětšení hodnoty velikosti impedance při nízkých frekvencích (viz Obr. 38). V přítomnosti magnetického pole lze poté pozorovat další přírůstek impedance při nízkých frekvencích, který, jak bude vysvětleno dále, je spojen se zvýšenou hodnotou rekombinačního odporu. Je velice zajímavé, že velikost impedance se mění s orientací MNPs v závislosti na magnetickém momentu daných materiálů. Články dopované  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ukázaly opačné chování (dochází k poklesu hodnoty rekombinačního odporu). Všechny proměřené BHJ OSC ukázaly v přítomnosti vnějšího magnetického pole (neodymový magnet) reverzibilní výsledky (kromě  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  dopovaných vzorků – důsledek remanentní magnetizace) v případě odstranění tohoto vnějšího pole. Opakovaným měřením těchto struktur v přítomnosti vnějšího magnetického pole došlo nakonec k nevratnému narovnání MNPs (i u superparamagnetických NPs, všechny MNPs jsou orientovány rovnoběžně s vnějším magnetickým polem) – při měření již nejsou pozorovány žádné změny.

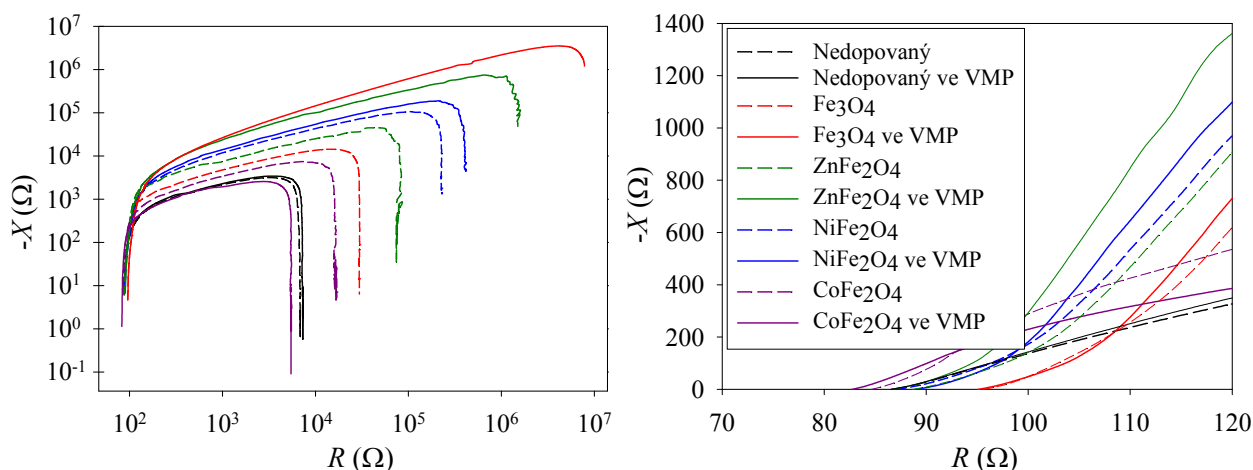


Obr. 38 Závislost velikosti impedance (vlevo) a fázového posuvu (vpravo) na frekvenci pro dané BHJ OSC (nedopované, dopované, dopované a zároveň vystavené působení vnějšího magnetického pole)

Jak bylo reportováno v těchto člancích [153], [154] efektivní doba života nosičů náboje závisí na chemické kapacitě a rekombinačním odporu podle rovnice

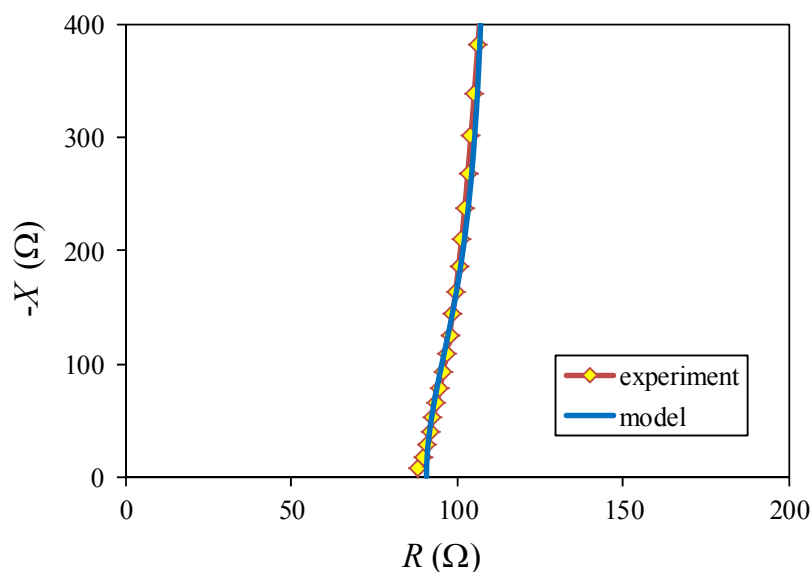
$$\tau_{\text{rec}} = R_{\text{rec}} C_{\mu}, \quad (23)$$

kde rekombinační odpor může být velice snadno určen z měřeného Cole-Cole diagramu a ve zjednodušeném případě se rovná průsečíku dané kružnice s reálnou osou v oblasti nízkých frekvencí [153], [155]. Z Cole-Cole diagramů znázorněných na Obr. 39 (vlevo) je jasné vidět, že dopování BHJ vrstev pomocí MNPs zvyšuje hodnotu rekombinačního odporu [154] o několik řádů a jeho hodnota může být dále zvýšena použitím magnetického pole (orientace MNPs) – v případě dopování pomocí  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  dochází k nárůstu hodnoty  $R_{\text{rec}}$ , v případě  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  je tomu právě naopak.

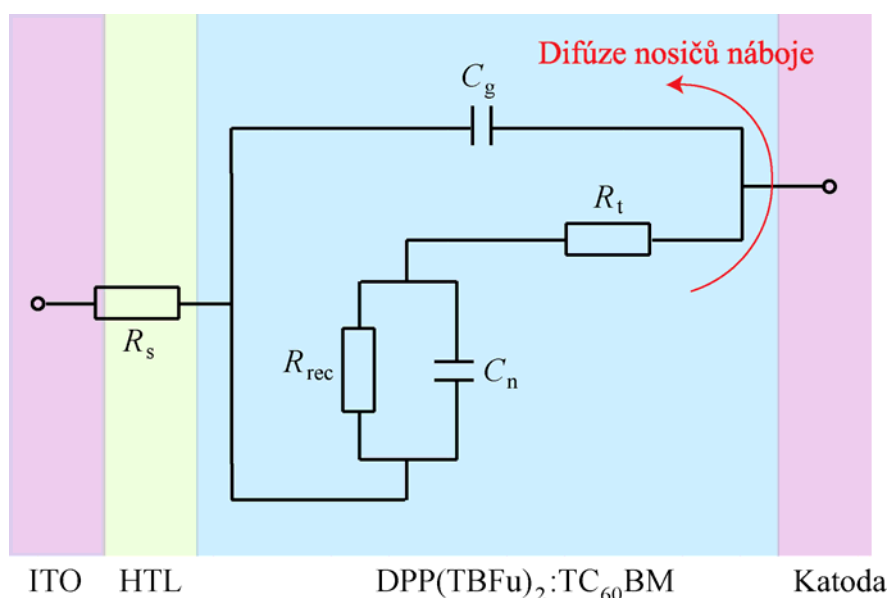


Obr. 39 Cole-Cole diagramy měřené za tmy v logaritmické škále (vlevo) a jejich přiblížení pro vysoké frekvence v lineárním měřítku (vpravo)

Difúzně-rekombinační model, již dříve popsáný v [155], byl použit k vyhodnocení časových konstant (difúzního a rekombinačního času) příslušných BHJ OSC. Difúze nosičů náboje se projeví vznikem další půlkružnice v oblasti vysokých frekvencí (většinou se jedná pouze o náznak této půlkružnice – v grafu je to většinou přímka, viz Obr. 39, vpravo), která je důsledkem další komponenty (a sice dalšího odporu) našeho ekvivalentního obvodu zapojené sériově k již existujícímu paralelnímu RC (půlkružnice pro oblast nízkých frekvencí). Lze konstatovat, že pokud nedochází k difúzi nosičů náboje u kontaktů a zároveň pro hodnotu geometrické kapacity platí  $C_g \ll C_n$ , pak je pozorována pouze jedna půlkružnice v příslušném Cole-Cole diagramu. Jakmile se však objeví náznak další, již výše zmíněné půlkružnice (téměř přímková závislost) v oblasti vysokých frekvencí (viz Obr. 40), pak se v ekvivalentním obvodu (viz Obr. 41) objeví odpor proti transportu náboje na rozhraní ( $R_t$ ), který je v sérii s chemickou kapacitou (paralelní geometrická kapacita může být v tomto případě zanedbána) – tento oblouk ze sériového zapojení složek  $R_t$  a  $C_n$  lze potom krásně pozorovat v Cole-Cole diagramu pro závislost susceptance na konduktanci.



Obr. 40 Experimentální data ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) a jejich modelování pro určení ekvivalentního obvodu (vysoké frekvence)



Obr. 41 Ekvivalentní obvod získaný modelováním měřených IS spekter

Difúzní čas (v důsledku akumulace náboje na rozhraní) potom závisí na hodnotách  $R_t$  a  $C_n$  (v sérii) dle rovnice

$$\tau_d = R_t C_n, \quad (24)$$

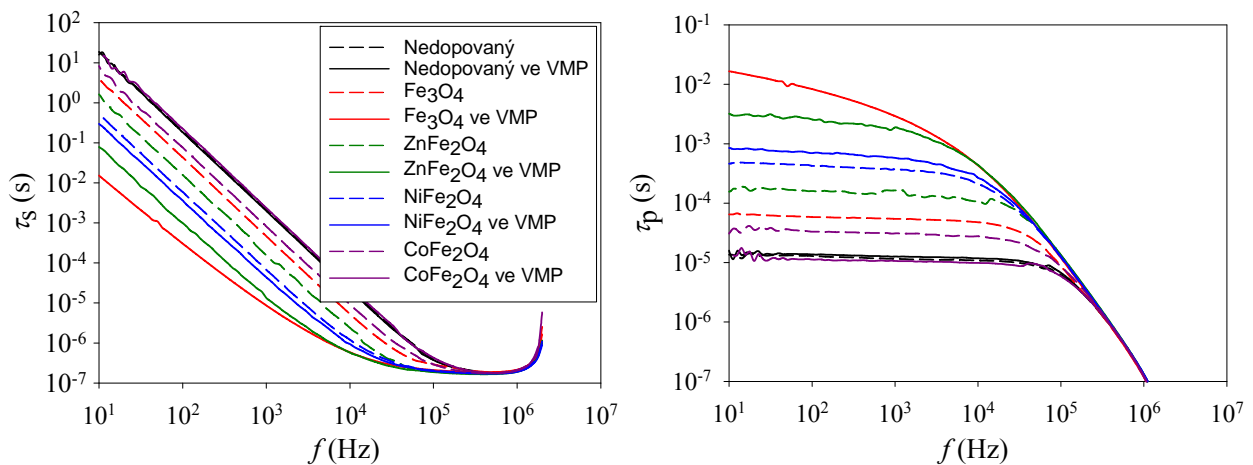
Tuto hodnotu  $\tau_d$  získáme z Obr. 42 (vlevo) v místech, kde sériová časová konstanta  $\tau_s = R_s C_s$  je nezávislá od frekvence (vysoké frekvence). Je zřejmé, že dopování solárních článků pomocí MNPs výrazně neovlivňuje hodnotu difúzního času.

Podobným způsobem, jako v předešlém případě difúzní čas  $\tau_d$ , se získá také hodnota efektivní doby života nosičů náboje  $\tau_n$  – tato hodnota je výsledkem paralelního RC v našem ekvivalentním obvodu (viz Obr. 41) a na Obr. 42 (vpravo) tuto hodnotu získáme v místech, kde paralelní

časová konstanta  $\tau_p = R_p C_p$  je nezávislá od frekvence (nízké frekvence). Vypočtené hodnoty příslušných časových konstant jsou shrnuty v tabulce níže (viz *Tabulka VIII*).

*Tabulka VIII Vypočítané hodnoty časových konstant pro vzorky vystavené působení vnějšího magnetického pole*

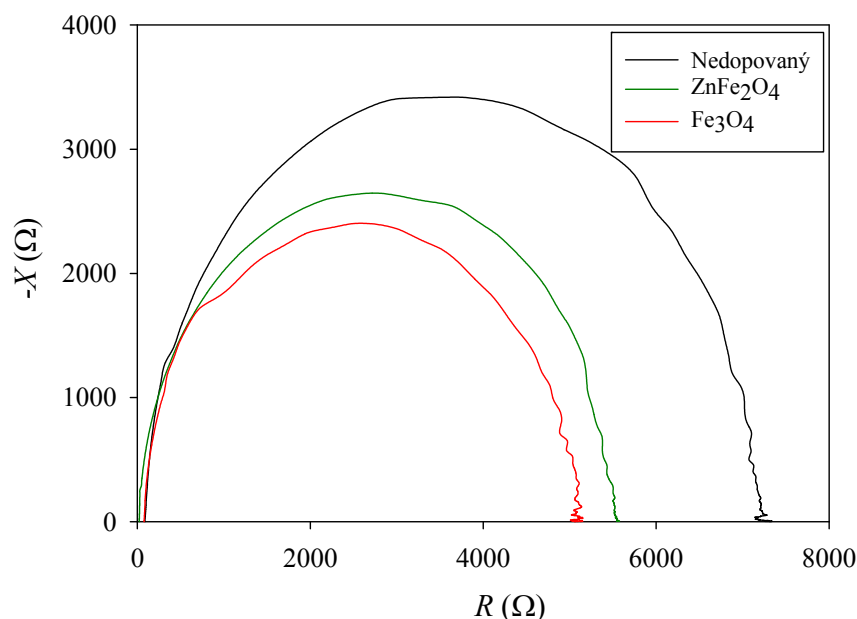
Typ nanočástice	$\tau_n$ (ms)	$\tau_d$ ( $\mu$ s)
Bez nanočástic	0,08	1,19
CoFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,07	1,15
NiFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4,06	1,21
ZnFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	13,75	1,14
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	86,27	1,29



*Obr. 42 Časové konstanty RC obvodů v závislosti na frekvenci*

Jak je tedy zřejmé z tabulky (viz *Tabulka VIII*) a *Obr. 42*, životnost nosičů náboje v BHJ OSC může být výrazně prodloužena dopováním aktivní vrstvy pomocí MNPs, které zásadním způsobem ovlivňují především hodnotu  $j_{sc}$  (lepší sběr náboje). Je však nutné poznamenat, že účinek je přímo závislý od velikosti magnetického momentu použitých nanočástic. Hodnota doby života nosičů náboje se potom mění od 80  $\mu$ s pro referenční materiál až po 86 ms pro nejvýkonnější OSC dopovaný pomocí MNPs. Difúzní čas zůstal ve všech případech OSC téměř nezměněn ( $\tau_d \approx 1,2 \mu$ s).

Je velice zajímavé, že měření impedančních spekter za světla (viz *Obr. 43*) vede ke snížení rekombinačního odporu, což je v souladu s již dříve publikovanými výsledky [146], a zároveň ukazuje na fakt, že dopování aktivní vrstvy pomocí MNPs zvyšuje fotovodivost BHJ OSC, a to v závislosti na velikosti magnetického momentu příslušných MNPs.



Obr. 43 Cole-Cole diagramy vybraných dopovaných BHJ OSC (v porovnání s nedopovanou aktivní vrstvou) při osvětlení  $100 \text{ mW/cm}^2$

Tímto experimentem bylo prokázáno, že dopování BHJ OSC pomocí různých MNPs ovlivňuje výslednou hodnotu  $PCE$  – kladným způsobem v případě MNPs superparamagnetických ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), naopak negativně v případě MNPs feromagnetických ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). Lze tedy konstatovat, že superparamagnetické NPs začleněné do organické vrstvy (v případě BHJ OSC) vedou nakonec ke zvýšení účinnosti solárních článků, a to v závislosti na jejich magnetickém momentu. Toho je dosaženo především efektivnějším sběrem náboje za podmínek  $j_{SC}$ , což má za následek vyšší hodnoty  $j_{SC}$ . Naopak koercitivní elektrické pole, které je důsledkem dipólových interakcí superparamagnetických NPs, ovlivňuje energetické hladiny příslušných organických materiálů, a tak snižuje hodnotu  $V_{OC}$ , a to opět v závislosti na velikosti jejich magnetického momentu.

Celková  $PCE$  (vlivem MNPs) může být dále zvýšena mj. tím, že se dopovaný článek ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) umístí do vnějšího magnetického pole – měření prokázaly reverzibilní přírůstek impedance při nízkých frekvencích, současně se zachovává kapacitní charakter (střední frekvence), a to v závislosti na magnetickém momentu MNPs. Pokud se do vnějšího magnetického pole umístí článek s již naorientovanými MNPs ve směru magnetického pole, nejsou pozorovány žádné změny v měření IS ani v celkové účinnosti finálních zařízení. V případě BHJ OSC dopovaných pomocí  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  MNPs dochází k ireverzibilnímu snížení impedance při nízkých frekvencích (a to v důsledku remanentní magnetizace). Kromě toho je také třeba zdůraznit, že z IS měření je více jak zřejmé, že dopování BHJ OSC pomocí superparamagnetických NPs výrazně zvyšuje dobu života nosičů náboje, a tím také  $PCE$ .

#### 4.2.2 Tištěná vrstva grafen oxidu jako HTL

Tištěná vrstva grafen oxidu je v tomto experimentu BHJ OSC použita jako vrstva transportující díry (chová se tedy zároveň jako elektron-blokující vrstva). Díky velkému zakázanému pásu a vysoké mobilitě děr (p-typu) vrstvy GO byla účinnost fotovoltaiické přeměny těchto BHJ OSC pozoruhodně zvýšena. Hlavním důvodem pro zlepšení celkového fotovoltaiického výkonu bylo



zvýšení hodnot faktoru plnění, jakožto důsledek nižšího odporu proti transportu náboje na rozhraní (tuto skutečnost prokázala analýza impedanční spektroskopii). Tento výzkum mj. rozšiřuje použití grafenu a jeho derivátů do oblasti potenciálně velmi atraktivní nízkonákladové tištěné organické elektroniky.

Obecně platí, že tištěná organická elektronika má velký aplikační potenciál díky snadným nízkonákladovým technologickým postupům jejich přípravy za nízkých teplot. Tiskové techniky mohou být použity mj. i na celou řadu různých pružných a zakřivených substrátů. I když výsledná *PCE* tištěných solárních článků není rozhodujícím a tím nejdůležitějším parametrem (nízké náklady, flexibilita aj. – viz např. technologie OLED), lze ale konstatovat, že všechny tištěné solární články trpí nízkou účinností přeměny sluneční energie. Pokud budeme brát v úvahu pouze BHJ OSC, pak obecně nízký výkon fotovoltaiické přeměny je dán vlastnostmi použitých organických polovodičových materiálů (krátkou difúzní délkou excitonu, morfologií BHJ [139], [141], [156], [157] atd.). Vysoká selektivita vrstev pro transport náboje na kontaktech může výrazně snížit rekombinaci nosičů náboje vyvolanou jejich difúzí [153], [155], [158]. V tomto ohledu může mít vysoce kvalitní tištěná vrstva pro přenos náboje klíčovou roli v činnosti daného zařízení.

Grafen (jednoatomární vrstva grafitu – hexagonální uspořádání atomů uhlíku s  $sp^2$  hybridizací) je unikátní dvojrozměrný polovodičový materiál s nulovým zakázaným pásem [159], který disponuje bezkonkurenčními vlastnostmi, jakými jsou vysoká mobilita nosičů náboje, vysoká tepelná a elektrická vodivost, optická transparentnost, chemická a mechanická odolnost [160], [161], [162] atd. Avšak v důsledku jeho hydrofobicity je velmi obtížné samotný grafen nanášet z roztoku, což znesnadňuje jeho aplikační možnosti (grafenové listy či vločky jsou totiž nerozpustné v organických polárních rozpouštědlech a netavitelné). Alternativou přípravy vrstev grafenu tak mohou být různé techniky růstu [163] nebo exfoliace z vysoce orientovaného pyrolytického grafitu a jeho přenesení na substrát, což je velmi nevhodný a také drahý postup pro masovou produkci [159]. V dnešní době jedním z možná nejrozšířenějších způsobů přípravy tenkých vrstev grafenu je technologie CVD (chemické napařování z plynné fáze) na metalické povrchy (lze tak snadno připravit jedno nebo vícevrstvý grafen) [164], [165]. Na druhou stranu, GO ve formě jednotlivých vloček může být snadno syntetizován a vzhledem k jeho hydrofilní povaze může být také zpracováván z roztoku (vodné disperze) [166]. Už dříve bylo reportováno [167], [168], že čistý grafen nebo redukovaný GO jsou vhodnými kandidáty pro praktické využití v OSC jako 2D vrstvy pro transport děr (HTL).

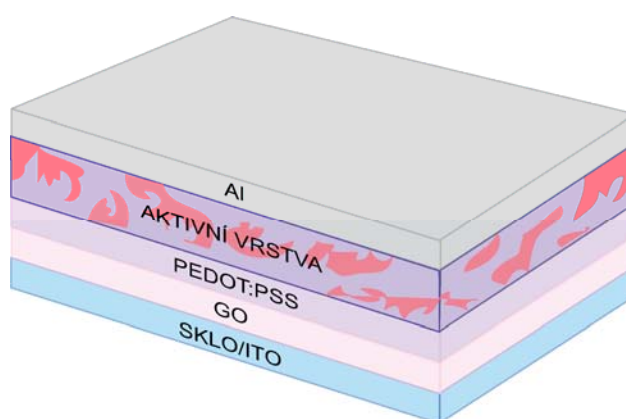
V tomto experimentu byla provedena komplexní studie tenké vrstvy oxidu grafenu nanesená pod vrstvu PEDOT:PSS pro snížení rekombinace nosičů náboje na rozhraní. Díky svému velkému zakázanému pásu (přibližně 4 eV) GO účinně blokuje elektrony na rozhraní a funguje jako bariéra pro rekombinaci děr a elektronů, zároveň vykazuje vysokou pohyblivost děr (až  $0,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [169]).

GO vrstvy byly nanесeny na příslušné substráty z vodné disperze (koncentrace 4 mg/ml), přičemž jednotlivé GO vločky byly připraveny chemickou oxidací krystalického grafitu modifikovanou Hummersovou metodou [170] ve firmě Danubia NanoTech. Tloušťka GO vrstev stanovená pomocí profilometru (a také elipsometru) byla  $\sim 4,5 \text{ nm}$ ;  $\sim 11,2 \text{ nm}$  a  $\sim 21,4 \text{ nm}$  pro 2, 5, resp. 10 tištěných vrstev.

Následujícím krokem bylo nanесení vrstvy PEDOT:PSS na substrát sklo/ITO/GO. PEDOT:PSS (Clevios<sup>TM</sup> P) byl připraven rotačním nanášením (5500 otáček za minutu po dobu 60 sekund)

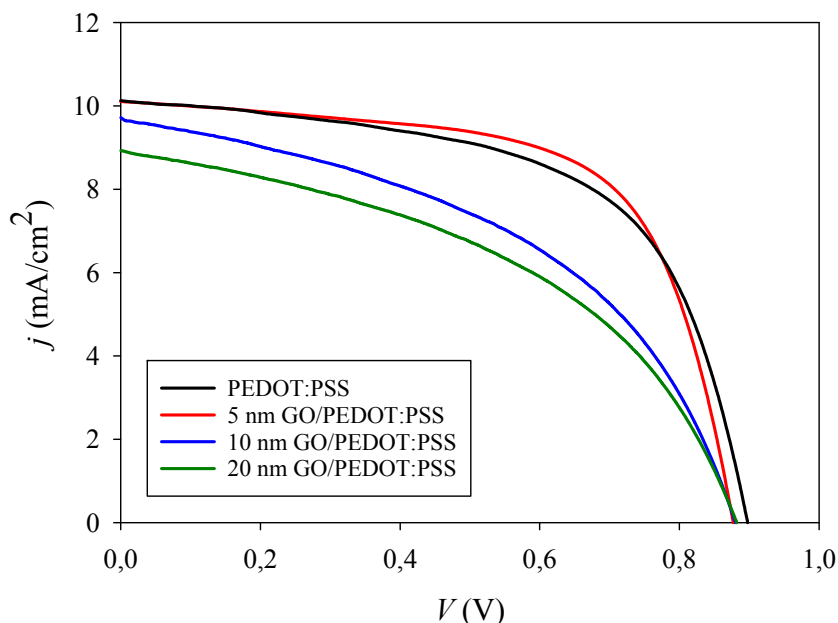


s okamžitým žíháním při teplotě 150 °C po dobu přibližně 5 až 10 minut (v podmínkách okolního prostředí). Následně byl vzorek přemístěn do dusíkové atmosféry gloveboxu a žíhán při 110 °C po dobu 10 minut pro odstranění zbytkové vlhkosti. Poté se v tomto gloveboxu nanese rotačním nanášením aktivní BHJ vrstva DPP(TBFu)<sub>2</sub>:TC<sub>60</sub>BM (25 µl roztoku, 2500 otáček za minutu po dobu 40 sekund) v hmotnostním poměru 5:4 (20 mg/ml celkem). Tento substrát s nanesenou aktivní vrstvou byl poté SVT v tetrahydrofuranu (THF) po dobu 4 sekund – z důvodů vyplývajících z dřívějších měření (viz kapitola 4.1.1). Nakonec byly na vzorky napařeny 200 nm Al elektrody (viz Obr. 44). Takto připravené BHJ OSC byly ještě na závěr zapouzdřeny pomocí sklíček a epoxidové pryskyřice od firmy Ossila (UV lampa po dobu 30 minut) z důvodu lepší manipulace a zamezení degradace.



Obr. 44 Struktura připravených BHJ OSC

Fotovoltaické parametry připravených BHJ OSC (viz Obr. 45 a Tabulka IX) byly změřeny pomocí solárního simulátoru, kde intenzita světla byla nastavena na 950 W/m<sup>2</sup>). Statistické výsledky jsou založeny na měření celkem 24 elektrod (4 OSC po 6 elektrodách s aktivní plochou 0,04682 cm<sup>2</sup>). Bylo zjištěno, že tenká (5 nm) GO vrstva působí jako účinná elektron-blokující vrstva, což vede ke zvýšení hodnoty *FF* z 53 % (pro referenční článek) až na 57 % (pro OSC s 5 nm GO vrstvou). Pro OSC se silnější vrstvou GO byl naopak pozorován pokles fotovoltaického výkonu z důvodu nižších hodnot *FF* a *j<sub>sc</sub>* – vzhledem k tomu, že GO se chová jako izolační materiál (přerušování  $\pi$ -konjugovaného systému dvojných vazeb), pak silnější vrstva GO na rozhraní může negativně ovlivnit shromažďování nosičů náboje (je třeba dodat, že reprodukovatelnost měření v případě 10 nm a 20 nm GO vrstev značně poklesla). Naopak, v případě použití tenké tištěné vrstvy GO byl pozorován nárůst účinnosti konverze slunečního záření ze 4,92 % (pro referenční článek) na 5,43 % s vysokou mírou reprodukovatelnosti – tato hodnota *PCE* je jedna z nejvyšších hodnot *PCE* reportovaná u nízkomolekulárních DPP derivátů [171] a nejvyšší dosud reportovaná pro derivát DPP(TBFu)<sub>2</sub> [95].

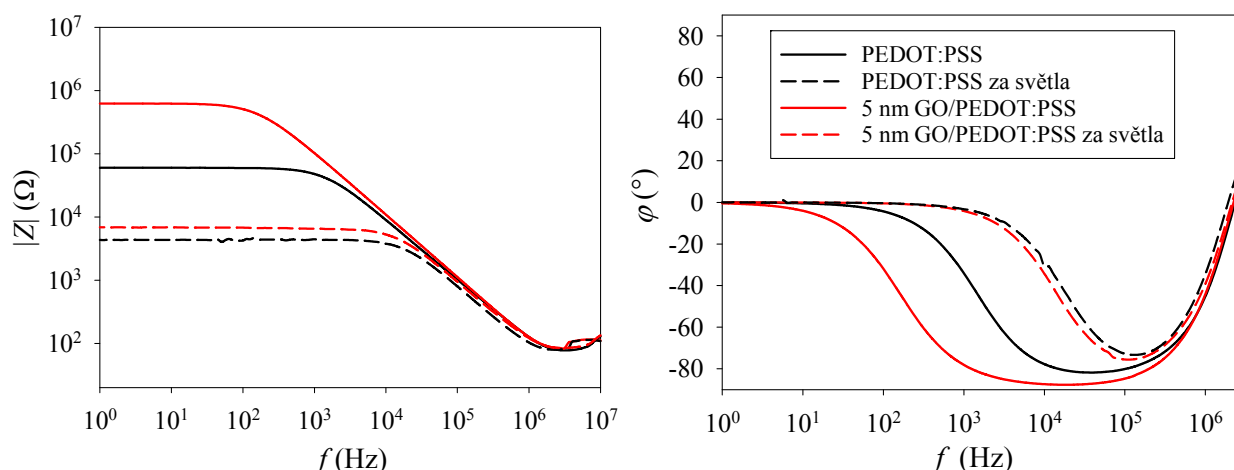


Obr. 45 V-A charakteristiky připravených BHJ OSC s vrstvou GO (různé tloušťky) a bez GO vrstvy měřených při osvětlení  $950 \text{ W/m}^2$

Tabulka IX Hlavní fotovoltaické parametry připravených BHJ OSC

Typ struktury	$j_{\text{SC}} (\text{mA/cm}^2)$	$V_{\text{OC}} (\text{mV})$	$FF (\%)$	$PCE (\%)$
Referenční článek	10,31	900	53	4,92
5 nm GO	10,56	903	57	5,43
10 nm GO	9,72	880	46	3,94
20 nm GO	8,92	882	43	3,38

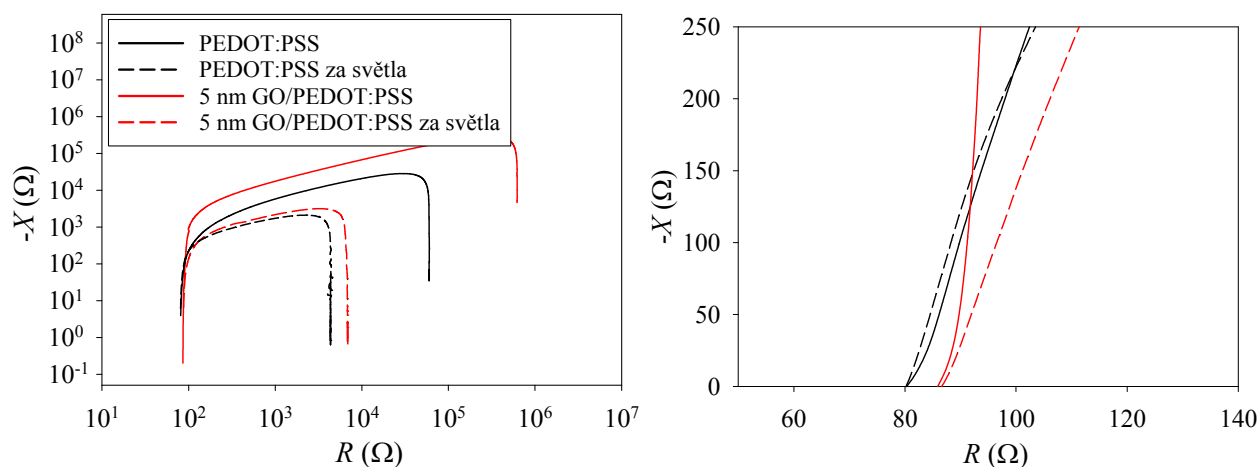
Impedanční spektroskopie zde opět posloužila jako nástroj k lepšímu porozumění procesů probíhajících v těchto OSC. Naměřené závislosti velikosti impedance  $|Z| = \sqrt{R^2 + X^2}$  a fázového posuvu  $\varphi = \arctg(X/R)$  na frekvenci lze vidět na Obr. 46. Ze závislosti fázového posuvu na frekvenci (viz Obr. 46) lze pozorovat, že při nízkých frekvencích mají vzorky odporový charakter ( $\varphi = 0^\circ$ ), kde tento nízkofrekvenční odpor odpovídá rekombinačnímu odporu OSC ( $R_{\text{rec}}$ ). Fázový posuv dále přechází až na hodnotu  $-90^\circ$  (střední frekvence), což prozrazuje kapacitní charakter měřeného vzorku (tj. chemická kapacita solárního článku  $C_n$ ) a zároveň RC paralelní obvod. Hodnota fázového posuvu, která přechází při vysokých frekvencích do kladných hodnot, poté naznačuje sériové zapojení RLC obvodu (přechod do kladných hodnot je způsoben indukčností od měřicího přístroje – nebude dále diskutována). Hodnota  $\varphi = 0^\circ$  při vysokých frekvencích odpovídá hodnotě sériového odporu  $R_s$ . Náhradní schéma těchto OSC je znázorněno na Obr. 41.



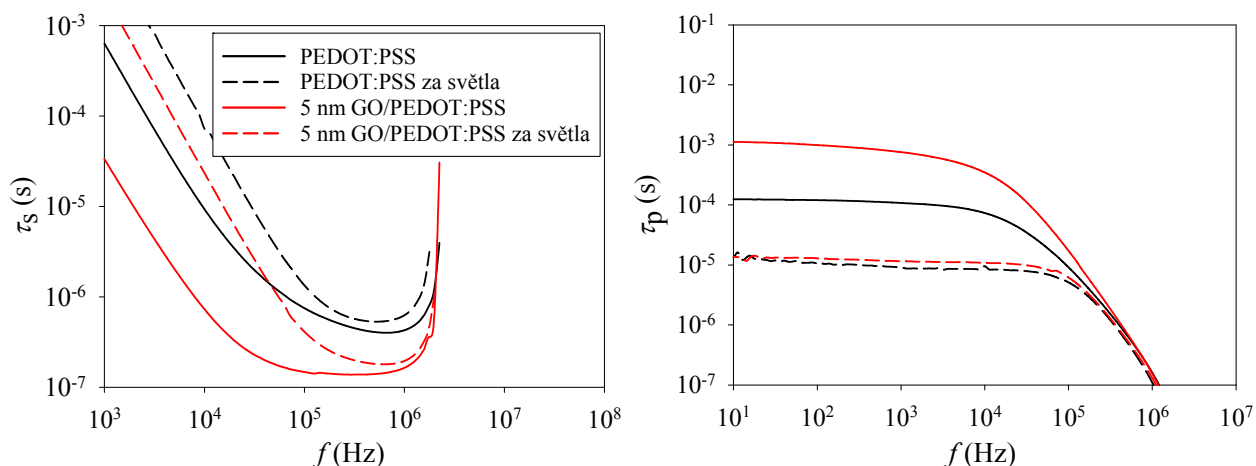
Obr. 46 Závislost velikosti impedance (vlevo) a fázového posuvu (vpravo) na frekvenci

Je zajímavé, že v případě OSC obsahujících GO/PEDOT bylo zjištěno, že hodnota  $R_{\text{rec}}$  je řádově vyšší v porovnání s referenčním článkem (měřeno za tmy), což bylo již dříve vysvětleno zlepšenými vlastnostmi transportu náboje [86], [172]. Nicméně, při osvětlení  $100 \text{ mW/cm}^2$  je rozdíl v hodnotách  $R_{\text{rec}}$  zanedbatelný – lze předpokládat, že GO na rozhraní vrstvy pro přenos děr snižuje svodový proud za tmy, zároveň zůstává zachována fotovodivost OSC.

Další zajímavý jev, který je potřeba vzít v úvahu v tomto případě, je difúze a rekombinace. Difúzně-rekombinační impedanční model, poprvé popsán v [153] ukazuje, že na Nyquistově diagramu (tj. závislosti reaktance na rezistanci) má difúze za následek charakteristickou tzv. Warburgovu impedanci (popisující difúzi), která se projeví jako nakloněná přímka přecházející v typický oblouk při vysokých frekvencích (viz Obr. 47). Tato charakteristická Warburgova impedance [153] je výsledkem sériového uspořádání difúzního odporu  $R_t$  a kapacity objemu  $C_n$  (hodnota je ovlivněná geometrickou kapacitou  $C_g$  zapojenou paralelně). V daném případě je difúze pozorována v obou případech OSC (viz Obr. 47) a ze závislosti sériové a paralelní časové konstanty (viz Obr. 48) lze dále poznamenat, že difúzní odpor se snižuje (naopak rekombinační odpor se zvyšuje) v případě, kdy je použita elektron-blokující tenká GO vrstva (vrstva pro přenos děr).



Obr. 47 Závislost reaktance na rezistanci, tj. Cole-Cole diagramy referenčního solárního článku (PEDOT:PSS) a solárního článku obsahujícího 5 nm GO vrstvu (vlevo), a jejich přiblížení pro oblast vysokých frekvencí v lineárním měřítku (vpravo)



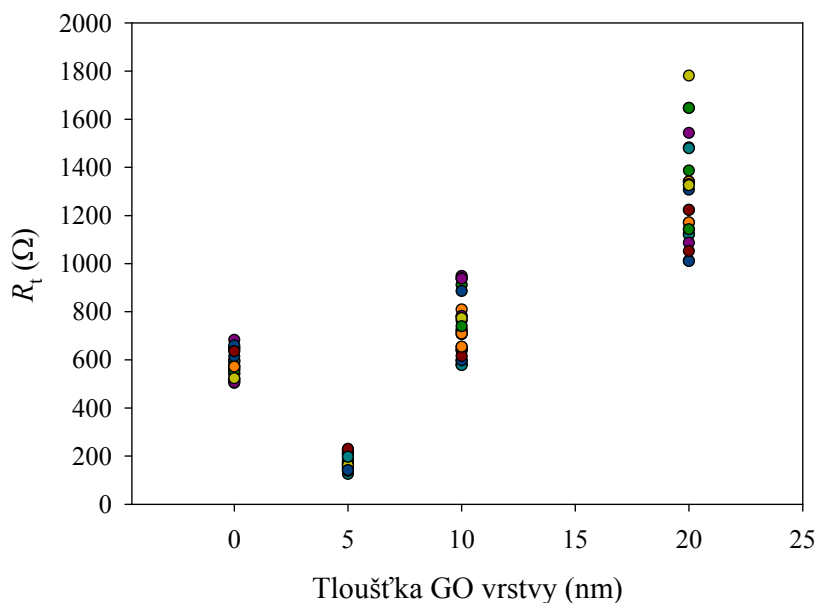
Obr. 48 Závislost sériové (vlevo) a paralelní (vpravo) časové konstanty na frekvenci referenčního solárního článku (PEDOT:PSS) a solárního článku obsahujícího 5 nm GO vrstvu

Vypočtené hodnoty příslušných časových konstant (viz kapitola 4.2.1) jsou shrnuty v tabulce níže (viz Tabulka X).

Tabulka X Vstupní parametry a vypočítané hodnoty časových konstant

Typ struktury	$C_n$ (nF)	$R_t$ ( $\Omega$ )	$R_{rec}$ ( $\Omega$ )	$\tau_d$ ( $\mu$ s)	$\tau_n$ ( $\mu$ s)
GO+P za tmy	1,42	181	686620	0,29	975
GO+P při osvětlení	1,58	194	6962	0,31	11
Referenční článek za tmy	1,48	578	68243	0,82	101
Referenční článek při osvětlení	1,70	609	4529	0,86	8

Jak již bylo uvedeno, příliš silná GO vrstva negativně ovlivňuje vlastnosti fotovoltaiických solárních článků – tento jev je spojován s izolačními vlastnostmi filmů GO. Vysoká mobilita děr může být dosažena pouze v příčném směru, zatímco transport nosičů náboje ve svislém směru (tj. např. vložka-k-vložce) je bráněn. To vede k opačnému vlivu na transport nosičů náboje, a to má za následek následné zvýšení hodnot odporu proti transportu náboje na rozhraní (v případě kdy je GO vrstva silnější než 5 nm, viz Obr. 49).



Obr. 49 Statistika hodnot difúzního odporu  $R_t$  (za tmy) s ohledem na tloušťku GO vrstvy (tj. vrstvy pro přenos děr a zároveň vrstvy blokující elektrony)

Bylo tedy prokázáno, jakým způsobem lze zlepšit transport nosičů náboje v BHJ OSC využitím tištěné vrstvy oxidu grafenu. Vzhledem k vynikající děrové vodivosti a zároveň vysoké děrové selektivitě GO (díky velkému zakázanému pásu) dochází k účinné blokaci elektronů na rozhraní vrstvy transportující díry, čímž se snižuje rekombinace. IS analýzou bylo prokázáno, že difúzní odpor (odpor proti transportu náboje) se snižuje s tenkou (5 nm) GO vrstvou – ovšem nadměrně silná GO vrstva negativně ovlivňuje *PCE* daných solárních článků vzhledem k izolační povaze GO ve vertikálním směru mezi jednotlivými vrstvami GO vloček. Tyto výsledky s tištěnou GO vrstvou mohou být navíc aplikovány i v dalších zařízeních (např. OLED systémech), kde je též vyžadována vysoká selektivita na kontaktu.

#### 4.2.3 Tištěná vrstva grafen oxidu a její redukce

Experiment se zabývá studiem *PCE* fotovoltaiických článků s tištěnou vrstvou oxidu grafenu (GO) a jeho redukované formy (rGO). Grafen, GO a také rGO jsou velmi slibné materiály organické elektroniky jednak díky vynikajícím optickým a elektrickým vlastnostem, jednak díky tomu, že mohou být využity např. pro přípravu různých typů elektronických zařízení. Tento výzkum byl zaměřen na využití GO jako extrakční vrstvy pro díry (elektron blokující vrstva pro transport děr) v BHJ OSC na bázi DPP(TBFu)<sub>2</sub>:TC<sub>60</sub>BM. Byl zkoumán zejména vliv redukce GO (chemicky, UV zářením a žháním) na celkovou účinnost fotovoltaiické přeměny, přičemž tloušťka tištěné GO vrstvy zde byla na základě předchozího experimentu (viz kapitola 4.2.2) volena 5 nm. Vyhodnocením optických a elektrických vlastností bylo zjištěno, že hodnoty *PCE* připravených fotovoltaiických článků vlivem redukce GO vrstvy klesají.

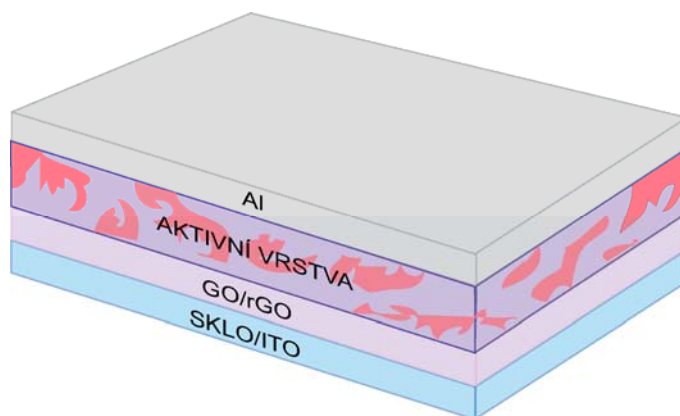
Jak již bylo řečeno v předešlé kapitole (viz kapitola 4.2.2), grafen je díky své struktuře velmi atraktivním kandidátem pro elektronické aplikace, nicméně z hlediska rozšíření jeho praktických aplikací je nutné grafen funkcionalizovat (otázkou zůstává především dobrá a snadno přístupná zpracovatelnost) a převést na hydrofilní GO (oxidace grafitu silnými kyselinami a oxidačními činidly, [170]). Funkcionalizace grafenu umožňuje ladit chemickou cestou jeho optoelektronické

vlastnosti při zachování dobré rozpustnosti ve vodě i v jiných organických polárních rozpouštědlech. Baterie, tranzistory, paměťová zařízení, senzory, kompozitní materiály a OSC (transparentní elektrody, extrakční i aktivní vrstvy), jsou pouze jedním z příkladů využití grafenu a jeho derivátů [173], [174].

Redukovaný oxid grafenu lze nejjednodušší připravit z GO tepelným, chemickým nebo UV ošetřením (toto jsou pouze některé z metod redukce GO, které byly dosud použity [175]). Bohužel redukováním GO nelze dostat zpětně úplně čistý grafen (tzn., že rGO má menší vodivost v porovnání s původním grafenem) – stále lze pozorovat některé zbylé kyslíkové funkční skupiny v/na povrchu rGO. Výhodou ovšem může být, že použitím různých redukčních činidel (po různou dobu) lze volit vlastní C/O poměr (mírou redukce GO vrstev lze ladit jejich výstupní práci, viz [176]).

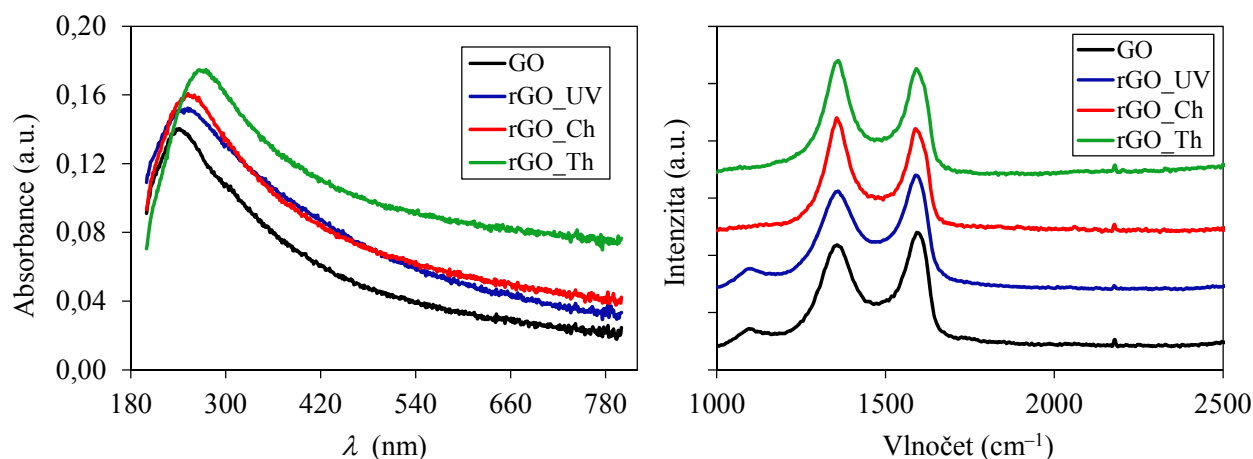
Chemicky redukované GO (rGO\_Ch) vrstvy byly připraveny vystavením GO filmů parám hydrazinu [175]. GO filmy na příslušných substrátech (křemenná sklička v případě optických měření, sklo/ITO v případě elektrických měření) se umístí do skleněné Petriho misky, která již obsahuje menší Petriho misku s 1 ml hydrazinu. Větší miska se přikryje skleněným víčkem, utěsní parafilmem a nechá za pokojové teploty v digestoři po dobu 30 min. V případě tepelné redukce (rGO\_Th) [175] byly vzorky umístěny na vyhřívanou desku a zahřívány na 200 °C po dobu 4 minut. Posledním typem redukce bylo vystavení GO vzorků UV záření (rGO\_UV) [177] – jednotlivé filmy byly ošetřeny pomocí UV záření (intenzita záření byla nastavena na 3 mW/cm<sup>2</sup>) po dobu 60 min.

Finální struktura připravených BHJ OSC odpovídá článkům připraveným v předchozí kapitole (viz kapitola 4.2.2) – rozdíl je pouze v tom, že pro transport děr byla namísto vrstev GO/PEDOT:PSS použita pouze vrstva GO/rGO o tloušťce 5 nm (viz Obr. 50). Článek s HTL vrstvou PEDOT:PSS byl označen jako referenční.



Obr. 50 Struktura připravených BHJ OSC

Redukce vrstev GO byla nejprve studována pomocí UV-VIS a Ramanovy spektroskopie (viz Obr. 51), dodatečné informace poskytl měření AFM (viz Obr. 52).



Obr. 51 UV-VIS (vlevo) a Ramanova (vpravo) spektra neredukované GO vrstvy a vrstev redukováných (tepelně, chemicky a UV zářením)

Jak můžeme vidět na Obr. 51 (vlevo), absorpční spektra mají 2 výraznější píky. Jeden hlavní vrchol při přibližně 231 nm pochází z  $\pi$ - $\pi^*$  přechodu (tyto přechody zahrnují přeskok elektronu z vazebného  $\pi$  orbitalu na antivazebný  $\pi^*$  orbital) od konjugovaného systému C–C a C=C vazeb v  $sp^2$  hybridním stavu. Menší pík při přibližně 303 nm je důsledkem  $n$ - $\pi^*$  přechodu (tyto přechody zahrnují přeskok elektronu z nevazebného, tedy volného elektronového páru na antivazebný  $\pi^*$  orbital) od C=O vazeb. Tyto výsledky jsou ve velmi dobré shodě s již dříve reportovanými absorpčními spektry GO v [178]. Z UV-VIS spekter je dále zřejmá velká absorpce pro krátké vlnové délky, absorpční hrana se nachází v UV oblasti (kolem 380 nm). Je zřejmé, že redukcí GO dochází k odstranění menšího píku při přibližně 300 nm (od C=O vazeb) a hlavní absorpční maximum se posune k delším vlnovým délkám (bathochromní posun).

Krystalinita připravených vrstev GO/rGO byla studována pomocí Ramanovy spektroskopie. Tato metoda přispívá nejen ke studiu krystalinity, ale také i molekulární struktury a míry oxidace. Ramanova spektra: GO/rGO vrstev jsou znázorněna na Obr. 51 (vpravo). Spektra grafenu vykazují dva výraznější Ramanovy signály slabé intenzity, pás G a pás D, které se objevují přibližně při 1575  $cm^{-1}$ , resp. při 1350  $cm^{-1}$  [179], [180]. Pás G odpovídá čistému přírodnímu grafitu (tzv. pík grafitu) a je důsledkem vibrací atomů uhlíku s  $sp^2$  hybridizací. Pás G je tzv. pík defektů a jeho příčinou jsou vibrace od atomů uhlíku s  $sp^3$  hybridizací (jedná se tedy o poruchu grafenové struktury) [180]. Tyto píky jsou po oxidaci grafenu mírně posunuty a nově se nachází přibližně při 1592  $cm^{-1}$ , resp. při 1346  $cm^{-1}$  (viz Obr. 51, vpravo). Tento posun je důsledkem destrukce  $sp^2$  charakteru vazeb a vzniku defektů na listech grafenu způsobených jejich rozsáhlou oxidací.

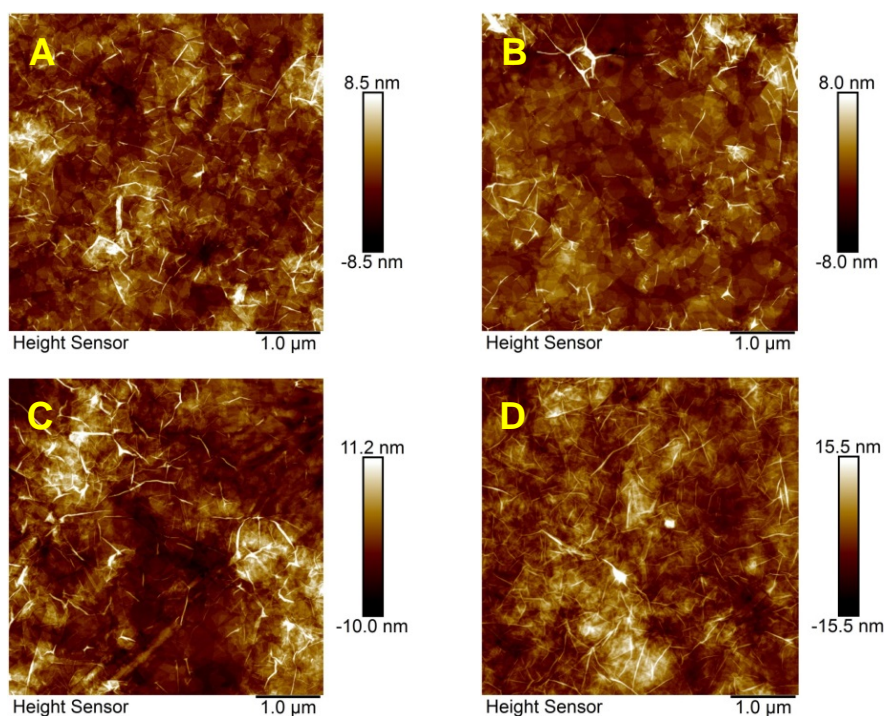
Poměr intenzit pásů D a G (tj.  $I_D/I_G$ ) pomáhá odhadnout defekty na vzorcích na bázi grafenu, kde vyšší hodnota tohoto poměru znamená větší počet defektů ve skeletu grafenu [180]. Vypočtené poměry píků pro příslušné vzorky GO/rGO jsou shrnuty v tabulce níže (viz Tabulka XI). Je zřejmé, že nejvíce poruch vykazuje GO redukováný chemickou cestou, zatímco GO vystavený UV záření má z redukováných vzorků míru defektnosti nejmenší.



Tabulka XI Poměr intenzit píků D a G pro GO/rGO vrstvy

Nanesená vrstva	$I_D/I_G$
GO	0,89
rGO_UV	0,91
rGO_Th	1,08
rGO_Ch	1,11

Metoda AFM je jednou z nejvšestrannějších a velmi výkonných mikroskopických metod pro studium vzorků v nanoměřítku. Je tomu tak zejména proto, že neslouží pouze k trojrozměrnému zobrazování povrchů, ale také umožňuje stanovovat parametry různých druhů povrchů – jejich drsnost, homogenitu, morfologii [181]. Výsledky AFM snímků GO vrstev a jejich redukované formy lze vidět na *Obr. 52*. Je patrné, že se ve vrstvách nenachází žádné výrazné prasklinky nebo dokonce díry, jednotlivé vločky GO/rGO jsou naskládány přes sebe v horizontálním směru (drsnost povrchu se pohybuje okolo 2-3 nm) a mezi redukovanou a neredukovanou formou nejsou pozorovány žádné zřetelné změny.

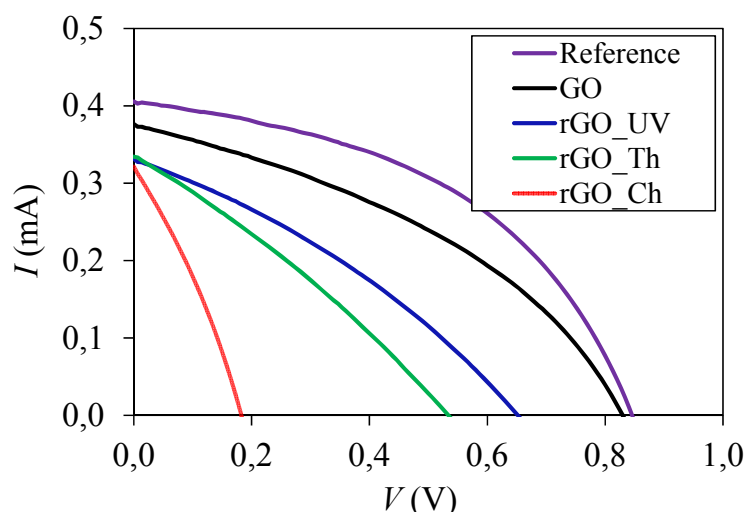


Obr. 52 Snímky AFM: neredukovaný GO (a), GO redukovaný UV zářením (b), chemicky (c) a žháním (d)

Fotovoltaické parametry připravených BHJ OSC jsou shrnuty v tabulce níže (viz *Tabulka XII*). Bylo zjištěno, že použitím tenké (5 nm) GO extrakční vrstvy pro transport děr v případě BHJ OSC na bázi DPP(TBFu)<sub>2</sub>:TC<sub>60</sub>BM dochází ke snížení hodnot *PCE* v porovnání s referenčním článkem (tzn. v případě, kdy je jako vrstva pro transport děr použita vrstva PEDOT:PSS). Redukcí GO vrstvy dochází k dalšímu snižování hodnot *PCE* (viz *Obr. 53*), v důsledku dalšího poklesu hodnot *j<sub>SC</sub>* a *FF*, a to ve všech případech redukce. Nejhorší výsledky byly zjištěny pro



GO redukovaný chemicky ( $PCE = 0,4 \%$ ), což je v souladu s očekáváním, neboť na základě optických měření byla tato vrstva nejméně homogenní. Z opakovaných měření V-A charakteristik redukovaných a neredukovaných vzorků lze konstatovat, že celková  $PCE$  klesá redukcí GO vrstev a míra reprodukovatelnosti je velmi malá, protože důležitou roli hraje přesná tloušťka vrstvy GO a míra její redukce – ta ovlivňuje finální vodivost, homogenitu a také výstupní práci připraveného tenkého filmu GO/rGO [176].



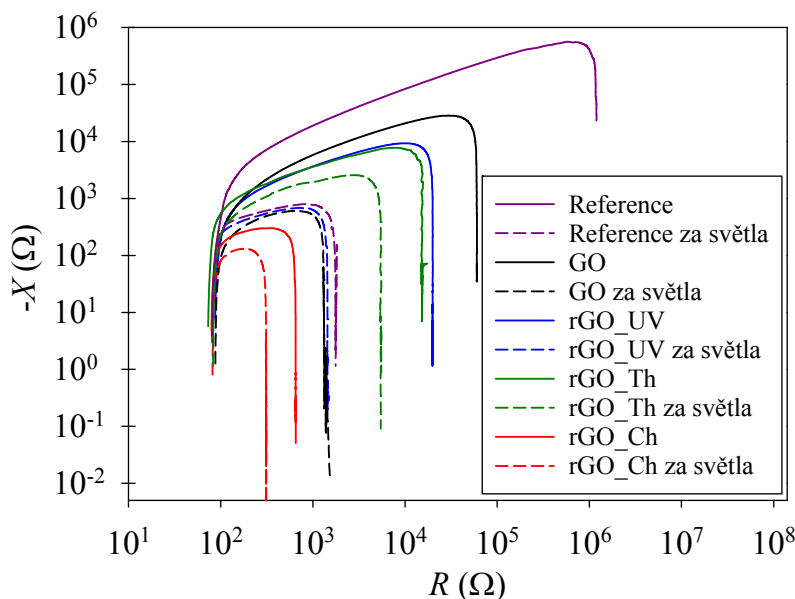
Obr. 53 V-A charakteristiky připravených BHJ OSC bez GO vrstvy (referenční článek), s neredukovanou a redukovanou (tepelně, UV, chemicky) GO vrstvou měřené při osvětlení  $100 \text{ mW/cm}^2$

Tabulka XII Hlavní fotovoltaické parametry připravených BHJ OSC

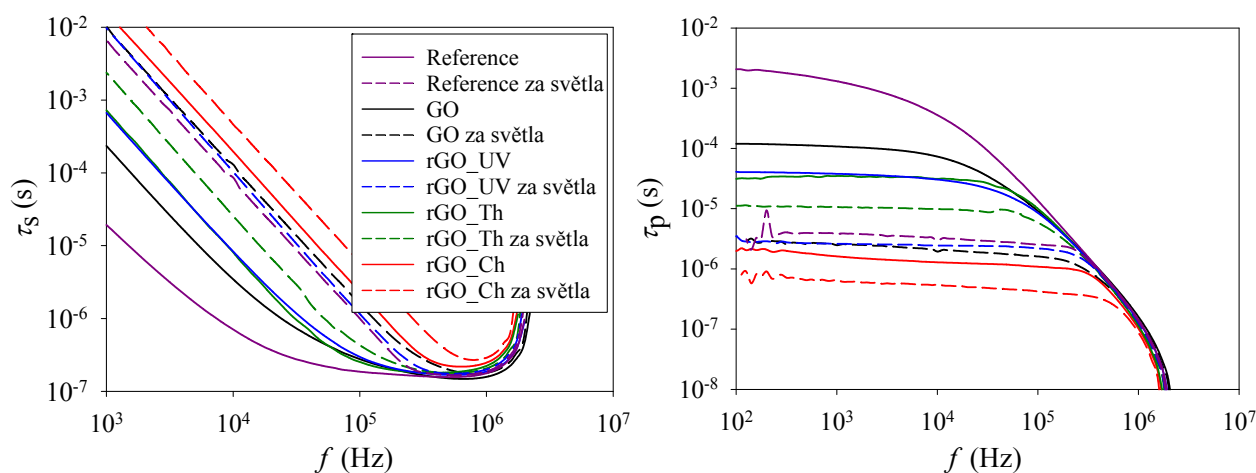
Typ struktury	$j_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (mV)	$FF$ (%)	$PCE$ (%)	$R_s$ (Ohm·cm <sup>2</sup> )	$R_{sh}$ (Ohm·cm <sup>2</sup> )
Referenční článek	8,8	844,3	46,1	3,4	17,2	8720,1
GO	8,2	828,0	38,7	2,6	25,6	5065,2
rGO_UV	7,2	650,8	32,7	1,5	45,4	3401,0
rGO_Th	7,3	532,2	29,5	1,1	44,9	2193,9
rGO_Ch	7,0	182,4	30,7	0,4	8,5	782,5

Výsledky ze stejnosměrných měření byly potvrzeny také ze střídavých měření, tj. analýzou IS dat (viz Obr. 54, Obr. 55 a Tabulka XIII). Hodnota  $R_{rec}$  a tudíž také efektivní doba života nosičů náboje je nejvyšší pro referenční článek (tedy použitím vrstvy PEDOT:PSS pro transport děr) a redukcí vrstev GO (tepelně, UV, chemicky) dochází k jejímu výraznému snížení a také zkrácení doby života nosičů náboje ze 1,7 ms pro referenční článek na přibližně 2  $\mu\text{s}$  pro nejhorší vzorek s chemicky redukovanou GO vrstvou. Je tedy více jak zřejmé, že v případě redukovaných vrstev GO nedochází k účinnému sběru náboje na elektrodách (svou roli mohou hrát také zhoršené vlastnosti transportu náboje), jako je tomu u referenčního článku. Hodnota  $R_{rec}$  měřená za světla se v případě všech fotovoltaických článků snižuje o několik řádů (z důvodu

fotogenerace nosičů náboje a jejich rekombinace), což je také v souladu s dříve reportovanými výsledky [146].



Obr. 54 Cole-Cole diagramy připravených BHJ OSC bez GO vrstvy (referenční články), s neredukovanou a redukovanou (tepelně, UV, chemicky) GO vrstvou měřené za tmy a při osvětlení  $100 \text{ mW/cm}^2$



Obr. 55 Závislost sériové (vlevo) a paralelní (vpravo) časové konstanty na frekvenci referenčního solárního článku (PEDOT:PSS) a solárního článku obsahujícího 5 nm GO vrstvu bez redukce a s redukcí (tepelně, UV, chemicky)

Vypočtené hodnoty příslušných časových konstant (viz kapitola 4.2.1) jsou shrnuty v tabulce (viz Tabulka X).

Tabulka XIII Vstupní parametry a vypočítané hodnoty příslušných časových konstant

Typ struktury	$C_n$ (nF)	$R_t$ ( $\mu$ s)	$R_{rec}$ (ms)	$\tau_d$ ( $\mu$ s)	$\tau_n$ ( $\mu$ s)
Referenční článek za tmy	1,64	109	1079268	0,18	1770
GO za tmy	1,49	100	66040	0,15	98
rGO_UV za tmy	2,15	87	18512	0,19	40
rGO_Th za tmy	2,21	86	15204	0,19	34
rGO_Ch za tmy	1,53	140	993	0,21	2
Referenční článek za světla	1,64	113	1878	0,19	3,1
GO za světla	1,49	129	1631	0,19	2,4
rGO_UV za světla	2,15	87	1214	0,19	2,6
rGO_Th za světla	2,21	87	5158	0,19	11,4
rGO_Ch za světla	1,53	180	341	0,28	0,5

Tímto experimentem tedy bylo prokázáno, že použití 5 nm GO extrakční vrstvy (namísto PEDOT:PSS) v případě BHJ OSC na bázi DPP(TBFu)<sub>2</sub>:TC<sub>60</sub>BM vede ke snížení celkové účinnosti fotovoltaiické přeměny a redukce této vrstvy hodnotu *PCE* nijak nezvyšuje, naopak vede k dalšímu výraznému poklesu fotovoltaiického výkonu těchto solárních článků.

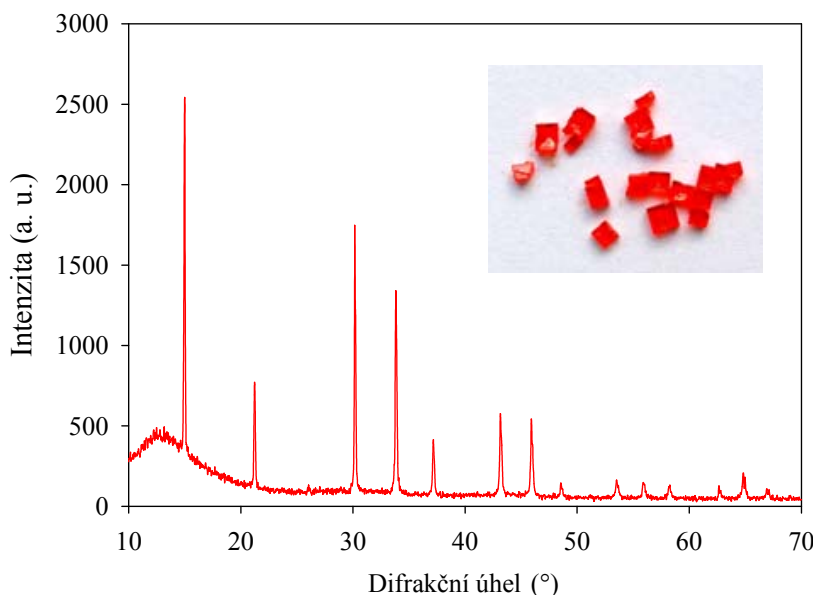
#### 4.2.4 Monokrystal perovskitu MAPbBr<sub>3</sub>

Původ záporných hodnot kapacity pozorovaných v perovskitových solárních člancích při středních a nižších frekvencích zůstává stále nejasný. Pro měření byl použit makroskopický monokrystal perovskitu (CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)PbBr<sub>3</sub> (bromid methylamonium-olovnatý, MAPbBr<sub>3</sub>, viz Obr. 56) s nízkou hustotou pastí, připravený krystalizací za zvýšené teploty (s rostoucí teplotou jeho rozpustnost klesá) [182] a nakontaktovaný symetrickými Au kontakty. Monokrystal perovskitu halogenidu olova byl záměrně použit z toho důvodu, aby byly poskytnuty informace týkající se spolehlivě pouze materiálu perovskitu. Touto analýzou bylo prokázáno, že induktivní chování je dominantní právě ve frekvenčním rozsahu, kde kapacita disponuje zápornými hodnotami. V důsledku toho byl prezentován model pro výpočet induktivních prvků v náhradním obvodu a popis jejich původu. Bylo dále ukázáno, že při vysokém předpětí se objevují dva indukční prvky (závislé od aplikovaného předpětí), které odpovídají iontové difúzi (vakantní mechanismus difúze iontů) v krystalu perovskitu, a to iontům Br<sup>-</sup> a CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (MA<sup>+</sup>).

Perovskity halogenidu olova si získaly svou pozornost napříč vědeckým světem nejen díky jejich výjimečným výkonům fotovoltaiické přeměny [183], [184], [185], ale také tento materiál halogenidu olova může být pozoruhodně zajímavý pro oblast laserů [186], světlo-emitujících diod [187], fotodetektorů [188] a výroby solárních paliv [189]. Perovskity halogenidu olova mají vysoké absorpční koeficienty, velkou difúzní délku obou typů nosičů náboje [190], jsou nízkonákladové a nanášeny pomocí snadných depozičních technik [191] – kromě toho mohou být tyto vlastnosti také laděny změnou poměru halogenidů v prekurzoru. Kromě obrovského aplikačního potenciálu jsou perovskity halogenidu olova mimořádně zajímavou skupinou materiálů pro základní výzkum. I přes intenzivní zájem o související výzkum, spousta specifických vlastností perovskitů halogenidu olova musí být stále ještě vysvětlena. Jako příklad

lze uvést dosud nejasný původ záporné kapacity v perovskitových solárních článcích, která se objevuje s aplikovaným předpětím v oblasti středních a nízkých frekvencích [192], [193]. Jak bylo nedávno popsáno v [192], [193], záporná kapacita se objeví v IS jako indukční smyčky (cívky), které jsou spojovány s komplexní vícecestupňovou dynamikou. Podobný efekt byl pozorován v akumulátorech (bateriích) [194], kde je také přítomna iontová vodivost.

Tímto experimentem byl tedy zkoumán původ záporné kapacity, která se objevuje v průběhu impedanční analýzy při aplikovaném předpětí (Bias) v makroskopických (rozměr několika milimetrů) monokrystalech perovskitu MAPbBr<sub>3</sub>. Tento monokrystal perovskitu se zlatými kontakty byl použit místo klasických objemových struktur OSC založených na halogenidových perovskitech nebo tabletách perovskitu proto, aby se zabránilo především vlivu defektů (monokrystaly perovskitů vykazaly pozoruhodně nízkou hustotu pastí [195]) na hranicích zrn, možné degradaci materiálů na rozhraní, stejně tak jako reaktivitě iontů na kontaktech. Symetrické Au kontakty zajišťují poskytnutí objemových vlastností materiálu. V tomto ohledu lze poté vyloučit mezifázový původ záporné kapacity a také její původ od defektů – záporná kapacita byla opakovaně pozorována při nízkých frekvencích v IS analýze perovskitových solárních článků [192], [193], [196].



Obr. 56 Monokrystaly perovskitu MAPbBr<sub>3</sub> a výsledek rentgenové difrakční analýzy

Komplexní impedance a admitance jsou definovány následujícími vztahy

$$Z = R + iX = |Z|\exp(i\varphi_Z), \text{ resp. } Y = G + iB = |Y|\exp(i\varphi_Y), \quad (25)$$

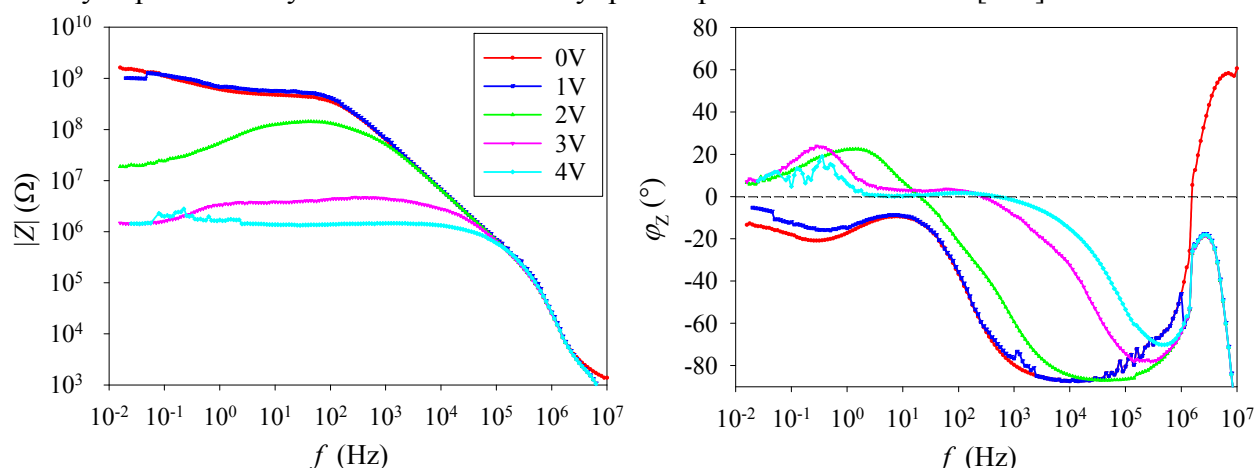
kde celková hodnota imaginární reaktance je sumou všech kapacitních a induktivních komponent v komplexní rovině podle

$$X = X_C + X_L = |Z|\sin(\varphi_Z), \quad (26)$$

a kde

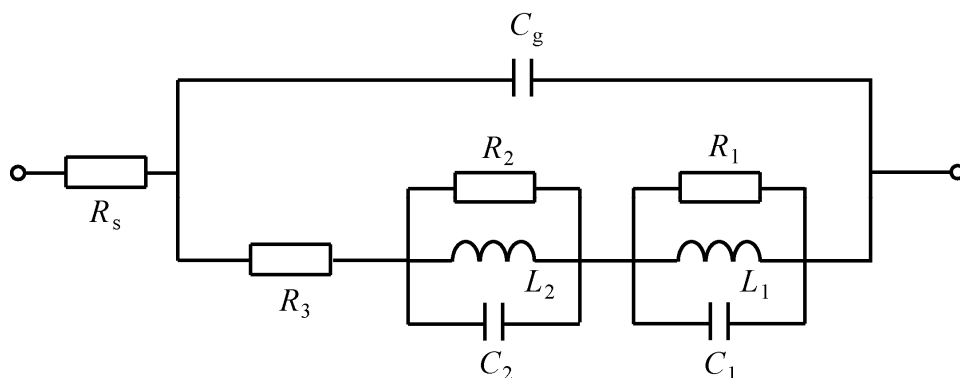
$$X_C = -\frac{1}{\omega C} \text{ a } X_L = \omega L. \quad (27)$$

Zvláštností široce používaného klasického modelu (viz Obr. 59) je, že měřicí IS aparatura měří přímo buď velikost impedance (absolutní hodnota komplexního  $Z$ ), nebo velikost admitance (absolutní hodnota komplexního  $Y$ ) a fázový posuv impedance ( $\varphi_Z$ ), resp. admitance ( $\varphi_Y$ ), kde  $Y = 1/Z$  a  $\varphi_Y = -\varphi_Z$  (viz Obr. 57). Ostatní parametry jsou dále počítány pomocí příslušných matematických modelů. Je potřeba si uvědomit, že při středních frekvencích (viz Obr. 57, vpravo) má, v případě že je aplikováno předpětí vyšší než 2 V, fázový posuv kladné hodnoty, které mohou být důkazem toho, že dominantní v tomto frekvenčním rozsahu je induktivní reaktance – to odpovídá již dříve reportovaným výsledkům, kde do náhradního obvodu vysoce účinných perovskitových solárních článků byl přidán paralelní RLC obvod [193].



Obr. 57 Měřené hodnoty velikosti impedance (vlevo) a fázového posuvu (vpravo) monokrystalu perovskitu  $\text{MAPbBr}_3$  v závislosti na frekvenci

Je velice důležité si uvědomit, že ideální odpor (reálná složka impedance,  $R$ ) jako takový má nulovou reaktanci (imaginární složka impedance,  $X$ ), zatímco ideální cívka a kondenzátor mají naopak nulový odpor – to znamená, že na proud reagují pouze změnou hodnoty reaktance. Nicméně z interpretace klasického modelu (viz Obr. 59) není jasné, jaký je původ reaktance, která může být jak od kondenzátoru, tak od cívky (kapacitní/induktivní reaktance). V obecném případě se musí předpokládat, že daná reaktance je v příslušném obvodu způsobena jak cívkou ( $X_L$ ), tak kondenzátorem ( $X_C$ ). Pro určení původu reaktance se vychází z paralelního RLC obvodu [193], který byl získán modelováním experimentálních dat (viz Obr. 58).



Obr. 58 Ekvivalentní obvod monokrystalu perovskitu  $\text{MAPbBr}_3$

Proud v tomto RLC obvodu je definován rovnicí

$$I_m = V_m \sqrt{1/R^2 + (\omega C - 1/\omega L)^2}, \quad (28)$$

kde  $V_m$  je amplituda napětí a  $I_m$  je amplituda proudu. Odtud pro impedanci paralelního obvodu platí

$$Z = 1/\sqrt{1/R^2 + (\omega C - 1/\omega L)^2}, \quad (29)$$

kde

$$\omega C = B_C = -1/X_C \quad (30)$$

a kde

$$1/\omega L = -B_L = 1/X_L. \quad (31)$$

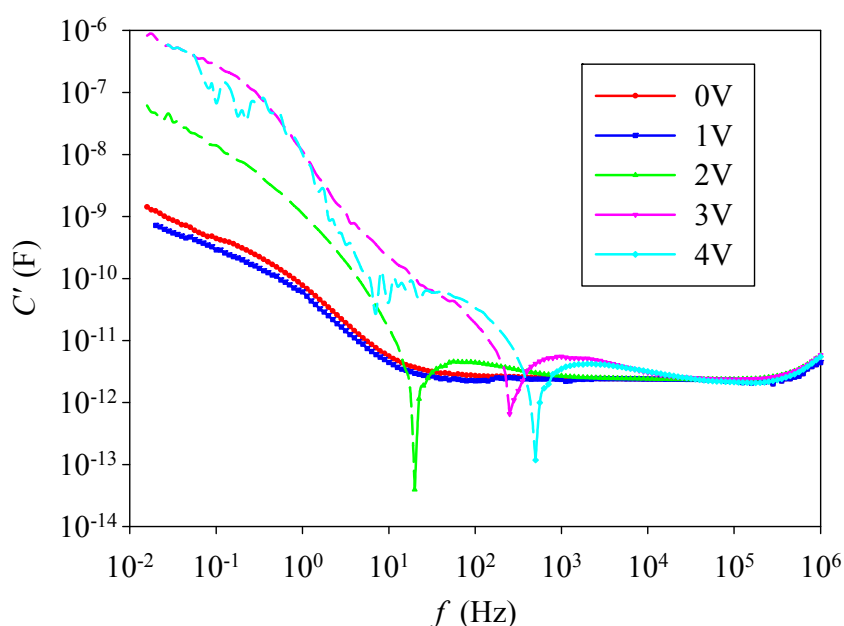
Za podmínek rezonance (při jedné, tzv. rezonanční frekvenci se v příslušném obvodu vyrovnává kapacitní a induktivní reaktance) platí

$$\omega L = 1/\omega C, \text{ resp. } L = 1/\omega^2 C. \quad (32)$$

Dosazením (32) do (31) nakonec dostáváme rovnici

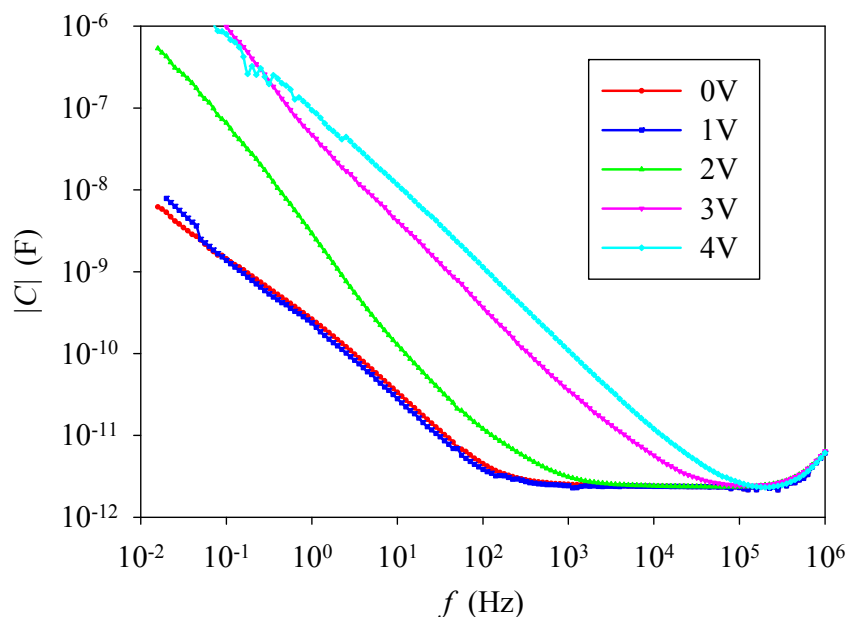
$$X_L = 1/\omega C, \quad (33)$$

která se liší od (27) pouze znaménkem a z tohoto důvodu je indukčnost obvodu pozorována jako záporná kapacita. Z Obr. 57 je potom zřejmé, že při rezonanční frekvenci  $\omega_0$ , kde  $|X_C| = |X_L|$ , je fázový posuv roven nule a taktéž hodnota kapacity se blíží nule (v ideálním případě se také rovná nule). Pod hodnotou  $\omega_0$  se stává dominantní induktivní složka reaktance před kapacitní složkou. Je velmi zajímavé, že hodnota  $\omega_0$  je závislá od přiloženého předpětí – se zvyšujícím se předpětím dochází k posunu k vyšším hodnotám frekvence.



Obr. 59 Reálná kapacitance vypočítaná z rovnice (30), kde přerušované čáry značí záporné hodnoty – klasický model

Přímé měření závislosti velikosti kapacity na frekvenci (viz Obr. 60), které probíhá současně s měřením IS dat, neprokázalo přítomnost záporné kapacity v daném rozsahu frekvencí (nebo jakéhokoliv píku při charakteristické frekvenci).



Obr. 60 Závislost měřené velikosti kapacitance monokrystalu perovskitu  $\text{MAPbBr}_3$  na frekvenci

Je tedy třeba poznamenat, že při nízkých frekvencích, kde byla pozorována záporná kapacita, nebyly na Obr. 60 nalezeny žádné další frekvenčně nezávislé prvky (tj. součástky náhradního elektrického obvodu).

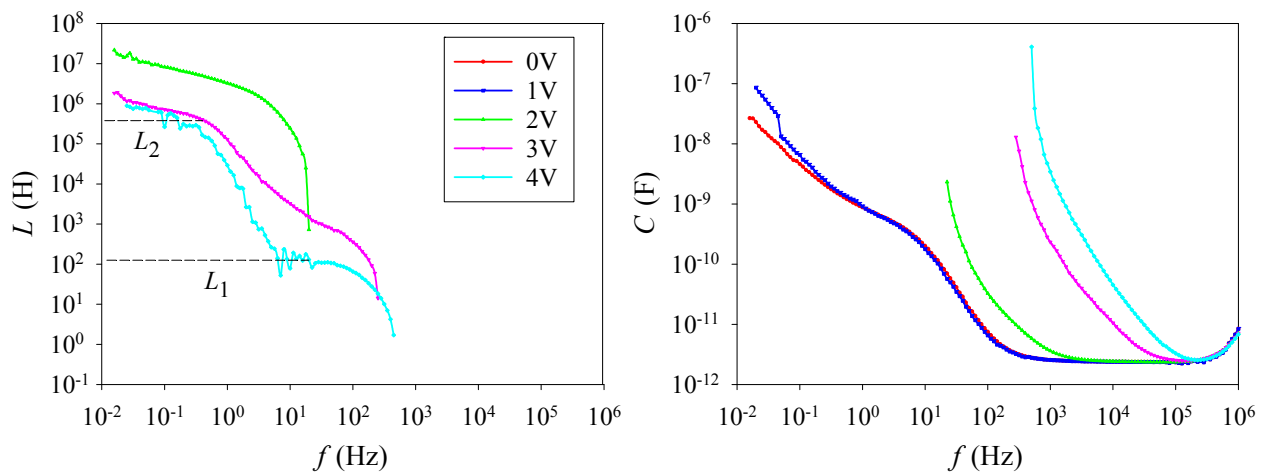
Aby bylo prokázáno, že záporná kapacita (viz Obr. 59) má indukční původ, pak musí platit, že pro závislost indukčnosti na frekvenci lze nalézt frekvenčně nezávislou oblast, která odpovídá dané cívce (viz Obr. 61) – podobně jako v předešlém případě pro cívku musí mít i kondenzátor (pokud se v daném náhradním obvodu skutečně nachází) frekvenčně nezávislou oblast při určitých frekvencích (ovšem jiných než v případě cívky). Tato oblast frekvencí pro kondenzátor bude nalezena vynesemím závislosti kapacity na frekvenci (viz Obr. 61).

Vynásobením rovnice (7), resp. podělením rovnice (8) hodnotou  $\omega$  dostáváme následující vztahy

$$\omega X_C = -1/C \text{ a pak } C = -1/\omega X_C, \text{ resp.} \quad (34)$$

$$L = X_L/\omega. \quad (35)$$

Vynesením parametrů získaných z rovnic (34) a (35) lze graficky rozlišit kapacitní nebo induktivní chování daného vzorku při jisté frekvenci. Jak je patrné z Obr. 61, při nízkých frekvencích lze nalézt pouze jednu (pro předpětí 2 V), popř. dvě (pro předpětí větší než 2 V) indukčnosti, a to v případě, že je přiloženo dostatečné předpětí k aktivaci příslušných iontů (v ostatních případech indukčnost není prokazatelná, viz Obr. 61).



Obr. 61 Vypočítaná indukčnice (vlevo) a kapacitance (vpravo) podle rovnic (34) a (35) v závislosti na frekvenci

Indukčnost v monokrystalu perovskitu je vyvolána magnetickým polem od iontového toku zapříčiněného vlivem aplikovaného předpětí. Dva indukční prvky při vyšším aplikovaném předpětí odpovídají dvěma typům iontů v příslušném monokrystalu perovskitu, což odpovídá již dříve reportovanému výsledku v [197] – vakantní mechanismus difúze iontů v perovskitových solárních člancích. Halogenidové ionty mají nižší aktivační energii ve srovnání s organickými ionty  $\text{MA}^+$ , a tak lze předpokládat, že hodnoty  $L_1$  a  $L_2$  (viz Obr. 61, vlevo) odpovídají rychlým iontům  $\text{Br}^-$ , resp. pomalým iontům  $\text{MA}^+$ .

Původ indukčních prvků může být výsledkem přesouvání dipólů ve střídavém elektrickém poli. Hustota dipólového náboje se mění s časem v aplikovaném elektrickém poli o intenzitě  $F$  podle rovnice

$$\partial \rho / \partial t = \text{div}(\sigma \mathbf{F}) = \text{div}(\mathbf{i}_D), \quad (36)$$

kde  $\mathbf{i}_D$  je Maxwellův posuvný proud, který souvisí s rotací intenzity magnetického podle vztahu

$$\nabla \mathbf{H} = \mathbf{i}_D. \quad (37)$$

Vztah mezi intenzitou magnetického pole  $H$  a indukcí magnetického pole  $B_m$ , která má vliv na uspořádání magnetických dipólů v daném médium (definované permeabilitou  $\mu_m$ ) je dán pomocí

$$H = \mu_m B_m, \quad (38)$$

kde permeabilita daného materiálu je přímo úměrná indukčnosti podle rovnice

$$L = \mu_m l_c / S, \quad (39)$$

kde  $l_c$  je délka cívky a  $S$  je celková aktivní plocha dipólů v daném materiálu.

Indukční prvky (indukčnost) v krystalu perovskitu tedy pochází od Maxwellova posuvného proudu, který je důsledkem orientování dipólů (pár ion-vakance) ve střídavém poli, což vytváří mikroskopické magnetické pole. Je zajímavé, že při nižších předpětích (pro 2 V) byla pozorována pouze jedna indukčnost, což jednoduše znamená, že aplikované předpětí je příliš nízké pro aktivaci obou typů iontů – při předpětí 2 V se aktivují pouze rychle se pohybující ionty  $\text{Br}^-$ . Je třeba poznamenat, že vypočítané hodnoty  $L_1$  a  $L_2$  jsou neobvykle vysoké, což může



být způsobeno relativně malým množstvím iontů v krystalu. To také vysvětluje snížení hodnot indukčností  $L_1$  a  $L_2$  se zvyšující se hodnotou aplikovaného předpětí.

Tímto experimentem byl pomocí IS prozkoumán monokrystal perovskitu  $\text{MAPbBr}_3$ , zejména původ záporné kapacity. Bylo prokázáno, že záporná kapacita (závislá od přiloženého předpětí a vyskytující se při nízkých a středních frekvencích 1–1000 Hz) v čistém monokrystalickém materiálu (lze tak vyloučit vliv defektů od povrchu zrn a reaktivity na rozhraní) je důsledkem transportu iontů. V případě přímého měření závislosti velikosti kapacity na frekvenci nebyl pozorován žádný důkaz o jejich záporných hodnotách (nebyla prokázána charakteristická rezonanční frekvence LC obvodu). Navrhnutý jednoduchý model pro výpočet indukčnosti a kapacity systému ukázal dva induktivní prvky při nízkých frekvencích, kdy aplikované předpětí bylo vyšší než 2 V, což může být spojeno s iontovou difúzí v monokrystalu perovskitu (ionty  $\text{Br}^-$  a  $\text{MA}^+$ ). Při aplikovaném předpětí 2 V byla pozorována pouze jedna induktivní složka v daném ekvivalentním obvodu, která odpovídá difúzi halogenidových iontů s rychlou kinetikou. Bylo také vysvětleno úzké propojení mezi aplikovaným předpětím a pozorovaným indukčním efektem, který pochází z mikroskopického magnetického pole od aktivovaných iontů na rozhraní.

## 5 ZÁVĚR

Dizertační práce se zabývá studiem účinnosti fotovoltaické přeměny nízkomolekulárních OSC s objemovým heteropřechodem na bázi směsi DPP(TBFu)<sub>2</sub>:PC<sub>60</sub>BM a DPP(TBFu)<sub>2</sub>:TC<sub>60</sub>BM. V teoretické části byla zpracována rešerše o možnostech využití organických materiálů v optoelektronických prvcích, o možnostech jejich depozice a charakterizace. Experimentální část se poté zaměřuje zejména na studium optoelektrických vlastností připravených OSC, důraz byl přitom kladen především na IS analýzu. Výsledky práce jsou rozděleny do dvou oblastí. První část se věnuje studiu dějů probíhajících na rozhraní aktivní vrstva/kontakt, druhá potom studiu transportních procesů.

První část vychází z vyhodnocení MS charakteristik, kdy MS chování indikuje vznik Schottkyho přechodu, tj. pásového ohybu na rozhraní polovodič/kov. To nám umožňuje určit „flat-band“ potenciál  $V_{fb}$  (tzv. „flat-band“ podmínky na katodě) a koncentraci akceptoru  $N_A$ . V rámci těchto experimentů byl zkoumán vliv tepelného ošetření aktivní vrstvy a ošetření v parách rozpouštědla a vliv fullerenu C<sub>60</sub> na celkovou *PCE* OSC.

V prvním případě bylo zjištěno, že ošetření aktivní vrstvy v parách rozpouštědla vykazuje lepší výsledky, než je tomu v případě tepelného ošetření, pokud jde o *PCE*. Měřením C-V charakteristik bylo prokázáno, že SVT vede k výraznější vertikální fázové segregaci s vyořením se fullerenu u katody, což ve svém důsledku výrazně snižuje ztráty (při osvětlení) v parazitních obvodech (zvyšuje výrazně hodnotu  $R_{SH}$ ). V druhém případě bylo prokázáno, že přidaná vrstva fullerenu C<sub>60</sub> snižuje rekombinační procesy v BHJ OSC s invertovanou strukturou (na bázi DPP(TBFu)<sub>2</sub>:PC<sub>60</sub>BM) – napaření 10 nm tenké vrstvy C<sub>60</sub> při katodě má za následek pokrytí kontaktu elektron-transportním materiálem, což výrazným způsobem zvyšuje rekombinační odpor, a to ovlivní hodnoty  $j_{SC}$  a převážně *FF*. Zvýšení účinnosti fotovoltaické přeměny tak bylo pozorováno jak u klasické, tak i u invertované struktury připravených BHJ OSC.

Druhá část výsledků se zabývá přímým vyhodnocením měřených IS dat a studiem transportních procesů v BHJ OSC. Na základě těchto experimentů lze velice snadno zjistit spoustu důležitých parametrů OSC, zejména časové konstanty paralelního a sériového RC obvodu, tedy efektivní dobu života nosičů náboje (rekombinační odpor) a difúzní čas (odpor proti transportu náboje na rozhraní). Byl tak zkoumán vliv magnetických nanočástic dispergovaných v aktivní vrstvě, tištěná vrstva oxidu grafenu jako HTL a vliv redukce GO na celkovou účinnost BHJ OSC.

Superparamagnetické NPs začleněné do organické aktivní vrstvy, v případě BHJ OSC na bázi DPP(TBFu)<sub>2</sub>:TC<sub>60</sub>BM, vedou ke zvýšení účinnosti solárních článků (efektivnější sběr nosičů náboje), a to v závislosti na velikosti jejich magnetického momentu. Příčinou jsou zejména vyšší hodnoty  $j_{SC}$ .

Využití 5 nm GO vrstvy jako HTL (namísto PEDOT:PSS) vede ke snížení celkové účinnosti fotovoltaické přeměny a redukce této vrstvy zapříčiňuje další výrazný pokles fotovoltaického výkonu těchto solárních článků. Naopak vrstva GO ve spojení s vrstvou PEDOT:PSS zlepšuje transport nosičů náboje. Díky vynikající děrové vodivosti a zároveň vysoké děrové selektivitě GO (zakázaný pás ~ 4 eV) dochází k účinné blokaci elektronů na rozhraní vrstvy transportující díry, čímž se snižuje rekombinace – IS analýzou bylo prokázáno, že v případě BHJ OSC využívajících GO jako vrstvu rozšiřující HTL oblast dochází k výraznému snížení difúzního

odporu a ke zvýšení celkové *PCE* těchto článků. Na takto založené struktuře BHJ OSC na bázi DPP(TBFu)<sub>2</sub>:TC<sub>60</sub>BM byla naměřena dosud nejvyšší z reportovaných *PCE* pro tento materiál.

Posledním tématem byl transport iontů a příčina záporné kapacity v monokrystalu perovskitu MAPbBr<sub>3</sub>. Bylo zjištěno, že záporná kapacita vyskytující se při nízkých a středních frekvencích (závislá od přiloženého předpětí) je důsledkem transportu iontů (Br<sup>-</sup> a CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), kde analýza IS dat v tomto místě prokázala dva induktivní prvky.

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] XU, J. M. Plastic electronics and future trends in microelectronics. *Synthetic Metals* 115, 2000, 1–3.
- [2] FORREST, S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature* 428, 2004, 911–918.
- [3] DIMITRAKOPOULOS, C. D.; MALENFANT, P. R. L. Organic thin film transistors for large area electronics. *Advanced Materials* 14, 2002, 99–117. Dostupné z: [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(20020116\)14:2<99::AID-ADMA99>3.0.CO;2-9](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(20020116)14:2<99::AID-ADMA99>3.0.CO;2-9)
- [4] MISRA, A.; KUMAR, P.; KAMALASANAN, M. N.; CHANDRA, S. White organic LEDs and their recent advancements. *Semiconductor Science and Technology* 21, 2006, 35–47. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/21/7/R01>
- [5] DIMITRAKOPOULOS, C. D.; MASCARO, D. J. Organic thin-film transistors: A review of recent advances. *IBM Journal of Research and Development* 45, 2001, 11–27.
- [6] DHIBI, O.; LTAIEF, A.; BOUAZIZI, A. Effect of blend layer thickness on the dielectric response of PCDTBT:PC71BM-based bulk heterojunction solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing* 25, 2014, 173–180.
- [7] PROCTORA, CH. M.; KUIKA, M.; NGUYEN, T. Q. Charge carrier recombination in organic solar cells. *Progress in Polymer Science* 38, 2013, 1941–1960.
- [8] LIBRA, M.; POULEK, V. Konstrukce a výroba fotovoltaických článků a panelů. *Elektro*, 2010, 6–9. ISSN 1210-0889
- [9] BRABEC, C. J. Organic photovoltaics: technology and market. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 83, 2004, 273–292.
- [10] BALDERRAMA, V. S.; ESTRADA, M.; VITERISI, A.; FORMENTIN, P.; PALLARES, J.; FERRÉ-BORRULL, J.; PALOMARES, E.; MARSAL, L. F. Correlation between P3HT inter-chain structure and Jsc of P3HT:PC70BM blends for solar cells, *Microelectronics Reliability* 53, 2013, 560–564.
- [11] MONIER, V.; HESTIN, M. *Study on photovoltaic panels supplementing the impact assessment for a recast of the WEEE directive* [online]. [cit. 2015-07-01]. Dostupné z: <http://ec.europa.eu/environment/waste/weee/pdf/Study%20on%20PVs%20Bio%20final.pdf>
- [12] PADINGER, F.; RITTBERGER, R. S.; SARICIFTCI, N. S. Effects of postproduction treatment on plastic solar cells. *Advanced Functional Materials* 13, 2003, 85–88.
- [13] GRANERO, P.; BALDERRAMA, V. S.; FERRÉ-BORRULL, J.; PALLARES, J.; MARSAL, L. F. Two-dimensional finite-element modeling of periodical interdigitated full organic solar cells. *Journal of Applied Physics* 113, 2013, 043107–043101.
- [14] THEANDER, M.; YARTSEV, A.; ZIGMANTAS, D.; MAMMO, W.; ANDERSSON, M. R.; INGANÄS, O. Photoluminescence quenching at a polythiophene/C<sub>60</sub> heterojunction. *Physical Review B* 61, 2000, 12957–12963.

- [15] MARKOV, D. E.; TANASE, C.; BLOM, P. W. M.; WILDEMAN, J. Simultaneous enhancement of charge transport and exciton diffusion in poly(p-phenylene vinylene) derivatives. *Physical Review B* 72, 2008, 045217.
- [16] LEE, C. H.; YU, G.; MOSES, D.; HEEGER, A. J. Picosecond transient photoconductivity in poly(p-phenylene vinylene). *Physical Review B* 49, 1994, 2396.
- [17] VAN DER HORST, J. W.; BOBBERT, P. A.; MICHELS, M. A. J.; BASSLER, H. Calculation of excitonic properties of conjugated polymers using the Bethe-Salpeter equation. *The Journal of Chemical Physics* 114, 2001, 6950–6957.
- [18] HE, X.; GAO, F.; TU, G.; HASKO, D. G.; HÜTTNER, S.; GREENHAM, N. C.; STEINER, U.; FRIEND, R. H.; HUCK, W. T. S. Formation of well-ordered heterojunctions in polymer:PCBM photovoltaic devices. *Advanced Functional Materials* 21, 2011, 139–146.
- [19] KREBS, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93, 2009, 394–412.
- [20] HABERKORN, N.; GUTMANN, J. S.; THEATO, P. Template-assisted fabrication of free-standing nanorod arrays of a hole-conducting cross-linked triphenylamine derivative: Toward ordered bulk-heterojunction solar cells. *ACS Nano* 3, 2009, 1415–1422.
- [21] CHOI, D. G.; LEE, K. J.; JEONG, J. H.; WANG, D. H.; PARK, O. O.; PARK, J. H. Sub-100 nm scale polymer transfer printing process for organic photovoltaic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 109, 2013, 1–7.
- [22] SARICIFTCI, N. S.; SMILOWITZ, L.; HEEGER, A. J.; WUDL, F. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science* 258, 1992, 1474.
- [23] KRAABEL, B.; LEE, C. H.; MCBRANCH, D.; MOSES, D.; SARICIFTCI, N. C.; HEEGER, A. J.; Ultrafast photoinduced electron transfer in conducting polymer-buckminsterfullerene composites. *Chemical Physics Letters* 213, 1993, 389.
- [24] YU, G.; GAO, J.; HUMMELEN, J. C.; WUDL, F.; HEEGER, A. J. Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science* 270, 1995, 1789.
- [25] PEUMANS, P.; UCHIDA, S.; FORREST, S. R. Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small molecular-weight organic thin films. *Nature* 425, 2003, 158.
- [26] HALLS, J. J. M.; WALSH, C. A.; GREENHAM, N. C.; MARSEGLIA, E. A.; FRIEND, R. H.; MORATTI, S. C.; HOLMES, A. B. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature* 376, 1995, 498–500.
- [27] HEEGER, Alan J. 25th Anniversary Article: Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials*. 2014. Vol. 26, no. 1, p. 10-28. DOI 10.1002/adma.201304373.
- [28] SUN, Yanming, WANG, Mingfeng, GONG, Xiong, SEO, Jung Hwa, HSU, Ben B. Y., WUDL, Fred and HEEGER, Alan J. Polymer bulk heterojunction solar cells: function and utility of inserting a hole transport and electron blocking layer into the device structure. *Journal of Materials Chemistry*. 2011. Vol. 21, no. 5, p. 1365-1367. DOI 10.1039/C0JM02224A.

- [29] RITA NARAYAN, Monishka and SINGH, Jai. Study of the mechanism and rate of exciton dissociation at the donor-acceptor interface in bulk-heterojunction organic solar cells. *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 114, no. 7. DOI 10.1063/1.4818813.
- [30] SCHARBER, M. C.; WUHLBACHER, D.; KOPPE, M.; DENK, P.; WALDAUF, C.; J. HEEGER, A.; BRABEC, C. L.. Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells – Towards 10 % energy-conversion efficiency. *Advanced Materials* 18, 2006, 789–794.
- [31] LÁNÍČEK, R. *Elektronika: obvody, součástky, děje*. 1. vyd. Praha: BEN, 1998. 479 s. ISBN 80-86056-25-2.
- [32] CHEN, J. T.; HSU, C. S. Conjugated polymer nanostructures for solar cell applications. *Polymer Chemistry* 2, 2011, 2707–2722.
- [33] JO, J.; NA, S. I.; KIM, S. S.; LEE, T. W.; CHUNG, Y.; KANG, S. J.; VAK, D.; KIM, D. Y. Three-dimensional bulk heterojunction morphology for achieving high internal quantum efficiency in polymer solar cells. *Advanced Functional Materials* 19, 2009, 2398–2406.
- [34] MA, W.; YANG, C.; GONG, X.; LEE, K.; HEEGER, A. J.; Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Advanced Functional Materials* 15, 2005, 1617–1622.
- [35] SIVULA, K.; BALL, Z. T.; WATANABE, N.; FRÉCHET, J. M. J.; Amphiphilic diblock copolymer compatibilizers and their effect on the morphology and performance of polythiophene:fullerene solar cells. *Advanced Materials* 18, 2006, 206–210.
- [36] WEICKERT, J.; DUNBAR, R. B.; HESSE, H. C.; WIEDEMANN, W.; SCHMIDT-MENDE, L. Nanostructured organic and hybrid solar cells. *Advanced Materials* 23, 2011, 1810–1828.
- [37] LI, X.; CHOY, W. C. H.; HUO, L.; XIE, F.; SHA, W. E. I.; DING, B.; YOU, J.; YANG, Y. Dual plasmonic nanostructures for high performance inverted organic solar cells. *Advanced Functional Materials* 24, 2012, 3046–3052.
- [38] SØNDERGAARD, R.; HÖSEL, M.; ANGMO, D.; LARSEN-OLSEN, T. T.; KREBS, F. C. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Materials Today* 15, 2012, 36–49.
- [39] ESPINOSA, N.; VALVERDE, R. G.; URBINA, A.; KREBS, F. C. A life cycle analysis of polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods under ambient conditions. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2011, 95(5): 1293–1302 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.08.020. ISSN 09270248. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024810004770>>
- [40] ESPINOSA, N.; VALVERDE, R. G.; KREBS, F. C. Life-cycle analysis of product integrated polymer solar cells. *Energy* [online]. 2011, 4(5): 1547–1557 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1039/c1ee01127h. ISSN 1754-5692. Dostupné z: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c1ee01127h>>
- [41] ESPINOSA, N.; VALVERDE, R. G.; URBINA, A.; LENZMANN, F.; MANCEAU, M.; ANGMO, D.; KREBS, F. C. Life cycle assessment of ITO-free flexible polymer solar cells prepared by roll-to-roll coating and printing. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2012, 97(5): 3-13 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.09.048. ISSN 09270248. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024811005344>>

- [42] VALVERDE, R. G.; CHERNI, J. A.; URBINA, A.; LENZMANN, F.; MANCEAU, M.; ANGMO, D.; KREBS, F. C. Life cycle analysis of organic photovoltaic technologies. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* [online]. 2010, 18(7): 535-558 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1002/pip.967. ISSN 10627995. Dostupné z: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pip.967>>
- [43] ČSN EN ISO 14040: *Environmentální management – Posuzování životního cyklu – Zásady a osnova*. Praha: Český normalizační institut, 2006. 36 s.
- [44] NIELSEN, T. D.; CRUICKSHANK, C.; FOGED, S.; THORSEN, J.; ANGMO, D.; KREBS, F. C. Business, market and intellectual property analysis of polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2010, 94(10): 1553-1571 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.04.074. ISSN 09270248. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024810002746>>
- [45] AZZOPARDI, B.; EMMOTT, CH. J. M.; URBINA, A.; MUTALE, J.; NELSON, J.; KREBS, F. C. Economic assessment of solar electricity production from organic-based photovoltaic modules in a domestic environment. *Energy* [online]. 2011, 4(10): 3741- [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1039/c1ee01766g. ISSN 1754-5692. Dostupné z: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c1ee01766g>>
- [46] KALOWEKAMO, J.; BAKER, E.; URBINA, A.; MUTALE, J.; NELSON, J.; KREBS, F. C. Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells. *Solar Energy* [online]. 2009, 83(8): 1224-1231 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1016/j.solener.2009.02.003. ISSN 0038092x. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X09000322>>
- [47] POWELL, C.; BENDER, T.; LAWRYSHYN, Y.; MUTALE, J.; NELSON, J.; KREBS, F. C. A model to determine financial indicators for organic solar cells. *Solar Energy* [online]. 2009, 83(11): 1977-1984 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1016/j.solener.2009.07.009. ISSN 0038092x. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038092X09001777>>
- [48] ESPINOSA, N.; HÖSEL, M.; ANGMO, D.; MUTALE, J.; NELSON, J.; KREBS, F. C. Solar cells with one-day energy payback for the factories of the future. *Energy and Environmental Science* [online]. 2012, 5(1): 5117-5132 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1039/C1EE02728J. ISSN 1754-5692. Dostupné z: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C1EE02728J>>
- [49] DING, J.; WANG, Z. Multi-resource leveling based on entropy and fuzzy comprehensive selection relation. *2009 16th International Conference on Industrial Engineering and Engineering Management* [online]. IEEE, 2009, 5(1): 459-462 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1109/ICIEEM.2009.5344552. ISBN 978-1-4244-3671-2. ISSN 1754-5692. Dostupné z: <<http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=5344552>>
- [50] KOPOLA, P.; AERNOUTS, T.; GUILLEREZ, S.; JIN, H.; TUOMIKOSKI, M.; MAANINEN, A.; HAST, J. High efficient plastic solar cells fabricated with a high-throughput gravure printing method. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. IEEE, 2010, 94(10): 1673-1680 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.05.027. ISBN 978-1-4244-3671-2. ISSN 09270248. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024810003211>>

- [51] KOPOLA, P.; AERNOUTS, T.; SLIZ, R.; GUILLEREZ, S.; YLIKUNNARI, M.; CHEYNS, D.; VÄLIMÄKI, M.; TUOMIKOSKI, M.; HAST, J. Gravure printed flexible organic photovoltaic modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. IEEE, 2011, 95(5): 1344-1347 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.12.020. ISBN 978-1-4244-3671-2. ISSN 09270248. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024810006975>>
- [52] VOIGT, M. M.; MACKENZIE, R. C. I.; YAU, CH. P.; ATIENZAR, P.; DANE, J.; KEIVANIDIS, P. E.; BRADLEY, D. D. C.; NELSON, J.; HAST, J. Gravure printing for three subsequent solar cell layers of inverted structures on flexible substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. IEEE, 2011, 95(2): 731-734 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.10.013. ISBN 978-1-4244-3671-2. ISSN 09270248. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024810005921>>
- [53] HÜBLER, A.; TRNOVEC, B.; ZILLGER, T.; ALI, M.; WETZOLD, N.; MINGEBACH, M.; WAGENPFAHL, A.; DEIBEL, C.; DYAKONOV, V. Printed Paper Photovoltaic Cells. *Advanced Energy Materials* [online]. IEEE, 2011, 1(6): 1018-1022 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1002/aenm.201100394. ISBN 978-1-4244-3671-2. ISSN 16146832. Dostupné z: <<http://doi.wiley.com/10.1002/aenm.201100394>>
- [54] KREBS, F. C.; FYENBO, J.; JØRGENSEN M. Product integration of compact roll-to-roll processed polymer solar cell modules: methods and manufacture using flexographic printing, slot-die coating and rotary screen printing. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2010, 20(41): 8994-9001 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1039/c0jm01178a. ISSN 0959-9428. <Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c0jm01178a>>
- [55] DEGANELLO, D.; CHERRY, J. A.; GETHIN, D. T.; CLAYPOLE, T. C. Patterning of micro-scale conductive networks using reel-to-reel flexographic printing: methods and manufacture using flexographic printing, slot-die coating and rotary screen printing. *Thin Solid Films* [online]. 2010, 518(21): 6113-6116 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.05.125. ISSN 00406090. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609010008278>>
- [56] GALAGAN, Y.; RUBINGH, J. M.; ANDRIESSEN, R.; FAN, CH. CH.; BLOM, P. W. M.; VEENSTRA, S. C.; KROON, J. M. ITO-free flexible organic solar cells with printed current collecting grids: methods and manufacture using flexographic printing, slot-die coating and rotary screen printing. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2011, 95(5): 1339-1343 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.08.011. ISSN 09270248. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092702481000468X>>
- [57] KREBS, F. C.; TROMHOLT, T.; JØRGENSEN M.; FAN, CH. CH.; BLOM, P. W. M.; VEENSTRA, S. C.; KROON, J. M. Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing: methods and manufacture using flexographic printing, slot-die coating and rotary screen printing. *Nanoscale* [online]. 2010, 2(6): 873- [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1039/b9nr00430k. ISSN 2040-3364. Dostupné z: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b9nr00430k>>
- [58] MANCEAU, M.; ANGMO, D.; JØRGENSEN M.; KREBS, F. C.; BLOM, P. W. M.; VEENSTRA, S. C.; KROON, J. M. ITO-free flexible polymer solar cells: From small model devices to roll-to-roll processed large modules. *Organic Electronics* [online]. 2011,



- 12(4): 566-574 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1016/j.orgel.2011.01.009. ISSN 15661199. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119911000188>>
- [59] KREBS, F. C.; JØRGENSEN M.; NORRMAN, K.; HAGEMANN, O.; ALSTRUP, J.; NIELSEN, T. D.; FYENBO, J.; LARSEN, K.; KRISTENSEN, J. A complete process for production of flexible large area polymer solar cells entirely using screen printing—First public demonstration: From small model devices to roll-to-roll processed large modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2009, 93(4): 422-441 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.12.001. ISSN 09270248. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024808004595>>
- [60] ZHANG, B.; CHAE, H.; CHO, S. M.; HAGEMANN, O.; ALSTRUP, J.; NIELSEN, T. D.; FYENBO, J.; LARSEN, K.; KRISTENSEN, J. Screen-Printed Polymer: Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Japanese Journal of Applied Physics* [online]. 2009, 48(2): 020208- [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1143/JJAP.48.020208. ISSN 0021-4922. Dostupné z: <<http://stacks.iop.org/1347-4065/48/020208>>
- [61] KREBS, F. C.; CHAE, H.; CHO, S. M.; HAGEMANN, O.; ALSTRUP, J.; NIELSEN, T. D.; FYENBO, J.; LARSEN, K.; KRISTENSEN, J. Polymer solar cell modules prepared using roll-to-roll methods: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2009, 93(4): 465-475 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.12.012. ISSN 09270248. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024808004704>>
- [62] WENGELER, L.; SCHMIDT-HANSBERG, B.; PETERS, K.; SCHARFER, P.; SCHABEL, W.; NIELSEN, T. D.; FYENBO, J.; LARSEN, K.; KRISTENSEN, J. Investigations on knife and slot die coating and processing of polymer nanoparticle films for hybrid polymer solar cells: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* [online]. 2011, 50(5-6): 478-482 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1016/j.cep.2010.11.002. ISSN 02552701. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270110002874>>
- [63] BLANKENBURG, L.; SCHULTHEIS, K.; SCHACHE, H.; SENSFUSS, S.; SCHRÖDNER, M.; NIELSEN, T. D.; FYENBO, J.; LARSEN, K.; KRISTENSEN, J. Reel-to-reel wet coating as an efficient up-scaling technique for the production of bulk-heterojunction polymer solar cells: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2009, 93(4): 476-483 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.12.013. ISSN 09270248. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024808004716>>
- [64] GALAGAN, Y.; de VRIES, I. G.; LANGEN, A. P.; ANDRIESEN, R.; VERHEES, W. J. H.; VEENSTRA, S. C.; KROON, J. M.; LARSEN, K.; KRISTENSEN, J. Technology development for roll-to-roll production of organic photovoltaics: Knife-over-edge coating, slot-die coating and screen printing. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* [online]. 2011, 50(5-6): 454-461 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1016/j.cep.2010.07.012. ISSN 02552701. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270110001625>>
- [65] KREBS, F. C.; GEVORGYAN, S. A.; ALSTRUP, J. A roll-to-roll process to flexible polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies. *Journal*

- of Materials Chemistry* [online]. 2009, 19(30): 5442- [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1039/b823001c. ISSN 0959-9428. Dostupné z: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b823001c>>
- [66] ZIMMERMANN, B.; SCHLEIERMACHER, H. F.; NIGGEMANN, M.; WÜRFEL, U.; VERHEES, W. J. H.; VEENSTRA, S. C.; KROON, J. M.; LARSEN, K.; KRISTENSEN, J. ITO-free flexible inverted organic solar cell modules with high fill factor prepared by slot die coating: model studies, manufacture and operational stability studies. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2011, 95(7): 1587-1589 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.11.025. ISSN 09270248. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927024810006689>>
- [67] KREBS, F. C.; FYENBO, J.; TANENBAUM, D. M.; GEVORGYAN, S. A.; ANDRIESEN, R.; van REMOORTERE, B.; GALAGAN, Y.; JØRGENSEN, M.; KRISTENSEN, J. The OE-A OPV demonstrator anno domini 2011: model studies, manufacture and operational stability studies. *Energy* [online]. 2011, 4(10): 4116- [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1039/c1ee01891d. ISSN 1754-5692. Dostupné z: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c1ee01891d>>
- [68] GALAGAN, Y.; ANDRIESEN, R. *Organic Photovoltaics: Technologies and Manufacturing*. In Third Generation Photovoltaics. 1. vyd. Rijeka: InTech, 2012. Kapitola 3, 61–90.
- [69] ALSTRUP, J.; JØRGENSEN, M.; MEDFORD, A. J.; KREBS, F. C. Ultra-fast and parsimonious materials screening for polymer solar cells using differentially pumped slot-die coating: model studies, manufacture and operational stability studies. *ACS Applied Materials* [online]. 2010, 2(10): 2819-2827 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1021/am100505e. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am100505e>>
- [70] BUNDGAARD, E.; HAGEMANN, O.; MANCEAU, M.; JØRGENSEN, M.; KREBS, F. C. Low band gap polymers for roll-to-roll coated polymer solar cells: model studies, manufacture and operational stability studies. *Macromolecules* [online]. 2010, 43(19): 8115-8120 [cit. 2015-07-01]. DOI: 10.1021/ma1015903. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma1015903>>
- [71] COAKLEY, K. M.; LIU, Y.; GOH, C.; MCGEHEE, M. D. Ordered Organic–Inorganic Bulk Heterojunction Photovoltaic Cells. *MRS Bulletin* 30, 2005 37–40.
- [72] BASTIDAS-RODRIGUEZ, J. D.; PETRONE, G.; RAMOS-PAJA C. A.; SPAGNUOLO, G. A genetic algorithm for identifying the single diode model parameters of a photovoltaic panel. *Mathematics and Computers in Simulation* [online]. 2016 [cit. 2016-08-29]. DOI: 10.1016/j.matcom.2015.10.008. ISSN 03784754. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378475415002220>>
- [73] BARTH, Nicolas, JOVANOVIĆ, Raka, AHZI, Saïd and KHALEEL, Mohammad A. PV panel single and double diode models: Optimization of the parameters and temperature dependence. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016. Vol. 148, p. 87-98. DOI 10.1016/j.solmat.2015.09.003.
- [74] LINEYKIN, Simon, AVERBUKH, Moshe and KUPERMAN, Alon. An improved approach to extract the single-diode equivalent circuit parameters of a photovoltaic cell/panel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014. Vol. 30, p. 282-289. DOI 10.1016/j.rser.2013.10.015.

- [75] LIU, Y.; KIRSCH, C.; GADISA, A.; ARYAL, M.; MITRAN, S.; SAMULSKI, E. T.; LOPEZ, R. Effects of nano-patterned versus simple flat active layers in upright organic photovoltaic devices. *Journal of Physics D: Applied Physics* 46, 2013. DOI: 10.1088/0022-3727/46/2/024008.
- [76] BALDERRAMA, V. S.; ESTRADA, M.; CERDEIRA, A.; SOTO-CRUZ, B. S.; MARSAL, L. F.; PALLARES, J.; NOLASCO, J. C. Influence of P3HT:PCBM blend preparation on the active layer morphology and cell degradation. *Microelectronics Reliability* 51, 2011, 597–601.
- [77] YANG, Y.; MIELCZAREK, K.; ARYAL, M.; ZAKHIDOV, A.; HU, W. Nanoimprinted polymer solar cell. *ACS Nano* 6, 2012, 2877–2892.
- [78] SANTOS, A.; FORMENTÍN, P.; PALLARÉS, J.; FERRÉ-BORRULL, J.; MARSAL, L. F. Fabrication and characterization of high-density arrays of P3HT nanopillars on ITO/glass substrates. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94, 2010, 1247–1253.
- [79] LEE, J. H.; KIM, D. W.; JANG, H.; CHOI, J. K.; GENG, J.; JUNG, J. W.; YOON, S. C.; JUNG, H. T. Enhanced solar-cell efficiency in bulk-heterojunction polymer systems obtained by nanoimprinting with commercially available AAO membrane filters. *Small* 5, 2009, 2139–2143.
- [80] ARYAL, M.; TRIVEDI, K.; HU, W. Nano-confinement induced chain alignment in ordered P3HT nanostructures defined by nanoimprint lithography. *ACS Nano* 3, 2009, 3085–3090.
- [81] GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angewandte Chemie International Edition* 46, 2007, 5670–5703.
- [82] AYOUCI, R.; LEINEN, D.; MARTIN, F.; GABAS, M.; DALCHIELE, E.; RAMOS-BARRADO, J. R. Preparation and characterization of transparent ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 426, 2003, 68–77.
- [83] VÁRY, M.; PERNÝ, M.; ŠÁLY, V.; PACKA, J. AC characterization of bulk organic solar cell in the dark and under illumination. *Applied Surface Science* 312, 2014, 176–181.
- [84] ZHANG, Y.; LI, L.; YUAN, S.; LI, G.; ZHANG, W. Electrical properties of the interfaces in bulk heterojunction organic solar cells investigated by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* 109, 2013, 221–225.
- [85] ALOUI, W.; LTAIEF, A.; BOUAZIZI, A. Electrical impedance studies of optimized standard P3HT:PC70BM organic bulk heterojunctions solar cells. *Superlattices and Microstructures* 75, 2014, 416–423.
- [86] GARCIA-BELMONTE, G.; MUNAR, A.; BAREA, E. M.; BISQUERT, J.; UGARTE, I.; PACIOS, R. Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy. *Organic Electronics* 9, 2008, 847–851.
- [87] YUAN, S.; ZHANG, Y.; LIU, W.; ZHANG, W. Efficient inverted organic solar cells using Zn-doped titanium oxide films as electron transport layers. *Electrochimica Acta* 116, 2014, 442–446.
- [88] BELMONTE, G. G.; BOIX, P. P.; BISQUERT, J.; SESSOLO, M.; BOLINK, H. J. Simultaneous determination of carrier lifetime and electron density-of-states in

- P3HT:PCBM organic solar cells under illumination by impedance spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94, 2010, 366–375.
- [89] LIA, H.; CAO, J.; ZHOU, Q.; DING, L.; WANG, J. High-performance inverted PThTPTI:PC71BM solar cells. *Nano Energy* 15, 2015, 125–134.
- [90] BILKAN, Ç.; ZEYREK, S.; SAN, S. E.; ALTINDAL, Ş. A compare of electrical characteristics in Al/p-Si (MS) and Al/C20H12/p-Si (MPS) type diodes using current-voltage (I-V) and capacitance-voltage (C-V) measurements. *Materials Science in Semiconductor Processing* 32, 2015, 137–144.
- [91] TRIPATHI, D. C.; MOHAPATRA, Y. N. Diffusive capacitance in space charge limited organic diodes: Analysis of peak in capacitance-voltage characteristics. *Applied Physics Letters* 102, 2013, 1–7.
- [92] ZHANG, J. W.; HE, Y.; CHEN, X. Q.; PEI, Y.; YU, H. M.; QIN, J. J.; HOU, X. Y. Study on the basic capacitance-voltage characteristics of organic molecular semiconductors. *Organic Electronics* 21, 2015, 73–77.
- [93] WALKER, Bright, TAMAYO, Arnold B., DANG, Xuan-dung, ZALAR, Peter, SEO, Jung Hwa, GARCIA, Andres, TANTIWIWAT, Mananya and NGUYEN, Thuc-quyen, 2009, Nanoscale Phase Separation and High Photovoltaic Efficiency in Solution-Processed, Small-Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials*. 2009. Vol. 19, no. 19, p. 3063-3069. DOI 10.1002/adfm.200900832.
- [94] JEON, Il, SAKAI, Ryohei, NAKAGAWA, Takafumi, SETOGUCHI, Hiroki and MATSUO, Yutaka, 1608, Stability of diketopyrrolopyrrole small-molecule inverted organic solar cells. *Organic Electronics*. 2016. Vol. 35, p. 193-198. DOI 10.1016/j.orgel.2016.05.022.
- [95] SUN, Kuan, XIAO, Zeyun, HANSEN, Eric, KLEIN, Michael F. G., DAM, Henk H., PFAFF, Marina, GERTHSEN, Dagmar, WONG, Wallace W. H. and JONES, David J. The role of solvent vapor annealing in highly efficient air-processed small molecule solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. Vol. 2, no. 24, p. 9048-9054. DOI 10.1039/c4ta01125b.
- [96] LIU, Jianhua, ZHANG, Yuan, PHAN, Hung, SHARENKO, Alexander, MOONSIN, Preecha, WALKER, Bright, PROMARAK, Vinich and NGUYEN, Thuc-quyen, 2013, Effects of Stereoisomerism on the Crystallization Behavior and Optoelectrical Properties of Conjugated Molecules. *Advanced Materials*. 2013. Vol. 25(27), p. 3645-3650. DOI 10.1002/adma.201300255.
- [97] LIU, Jianhua, WALKER, Bright, TAMAYO, Arnold, ZHANG, Yuan and NGUYEN, Thuc-quyen, 2013, Effects of Heteroatom Substitutions on the Crystal Structure, Film Formation, and Optoelectronic Properties of Diketopyrrolopyrrole-Based Materials. *Advanced Functional Materials*. 2013. Vol. 23, no. 1, p. 47-56. DOI 10.1002/adfm.201201599.
- [98] SIGMA-ALDRICH. *Fullerene-C<sub>60</sub>* [online]. [cit. 2016-06-21]. Dostupné z: <[http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/572500?lang=en&region=CZ&cm\\_sp=Insite-\\_-prodRecCold\\_xorders-\\_-prodRecCold2-1](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/572500?lang=en&region=CZ&cm_sp=Insite-_-prodRecCold_xorders-_-prodRecCold2-1)>

- [99] HE, Youjun a Yongfang LI. Fullerene derivative acceptors for high performance polymer solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2011, 13(6), 1970-1983 [cit. 2016-08-17]. DOI: 10.1039/c0cp01178a. ISSN 1463-9076.
- [100] MIHAILETCHI, V. D., VAN DUREN, J. K. J., BLOM, P. W. M., HUMMELEN, J. C., JANSSEN, R. A. J., KROON, J. M., RISPENS, M. T., VERHEES, W. J. H. and WIENK, M. M., 2003, Electron Transport in a Methanofullerene. *Advanced Functional Materials*. 2003. Vol. 13, no. 1p. 43-46. DOI 10.1002/adfm.200390004.
- [101] VANDEWAL, K., GADISA, A., et al.: The Relation Between Open-Circuit Voltage and the Onset of Photocurrent Generation by Charge-Transfer Absorption in Polymer: Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells; *Advanced Functional Materials* (2008), 18, 2064–2070. DOI: 10.1002/adfm.200800056.
- [102] PARK, S. H., ROY, A.; BEAUPRÉ, S., CHO, Sh., COATES, N., MOON, J., S., MOSES, D., LECLERC, M., LEE, K., HEEGER, A. J.: Bulk Heterojunction Solar Cells with Internal Quantum Efficiency Approaching 100 %. *Nature Photonics* (2009), 3, 297–302. DOI: 10.1038/nphoton.2009.69.
- [103] EBENHOCH, Bernd, Stuart A.J. THOMSON, Kristijonas GENEVIČIUS, Gytis JUŠKA a Ifor D.W. SAMUEL. Charge carrier mobility of the organic photovoltaic materials PTB7 and PC71BM and its influence on device performance. *Organic Electronics* [online]. Elsevier B.V, 1507, 22, 62-68 [cit. 2016-08-17]. DOI: 10.1016/j.orgel.2015.03.013. ISSN 1566-1199.
- [104] NAKANISHI, Rie, NOGIMURA, Ayumi, EGUCHI, Ritsuko and KANAI, Kaname. Electronic structure of fullerene derivatives in organic photovoltaics. *Organic Electronics*. 2014. Vol. 15, no. 11, p. 2912-2921. DOI 10.1016/j.orgel.2014.08.013.
- [105] LERF, Anton, HE, Heyong, FORSTER, Michael and KLINOWSKI, Jacek. Structure of Graphite Oxide Revisited II. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998. Vol. 102(23), p. 4477-4482. DOI 10.1021/jp9731821.
- [106] HE, Heyong, KLINOWSKI, Jacek, FORSTER, Michael and LERF, Anton. A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters*. 1998. Vol. 287(1), p. 53-56. DOI 10.1016/S0009-2614(98)00144-4.
- [107] KOAY, J. Y.; SHARIF, K. A. M.; RAHMAN, S. A. Influence of film thickness on the structural, electrical and photoluminescence properties of vacuum deposited Alq3 thin films on c-silicon substrate. *Thin Solid Films* 517, 2009, 5298–5300. DOI: 10.1016/j.tsf.2009.03.145. Dostupné z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.145>>
- [108] CERNIUKE, I.; SLIUZIENE, K.; GRIGALIUNAITE-VONSEVICIENE, G.; LISAUSKAS, V.; MANEIKIS, A. Influence of preparation conditions on electrical properties of the Al/Alq3/Si diode structures. *Materials Science (Medžiagotyra)* 19, 2013, 363–366. Dostupné z: <<http://dx.doi.org/10.5755/j01.ms.19.4.2733>>
- [109] *Instruments Products | Bioscience : ECLIPSE E200* [online]. 2014, [cit. 2015-07-12]. Dostupné z: <<http://nikon.com/products/instruments/lineup/bioscience/biological-microscopes/upright/e200/index.htm>>
- [110] ZMESKAL, O.; SALYK, O.; VESELY, M.; DZIK, P. A study on the thickness homogeneity and refractive index of thin organic layers. *Chemické listy* 99, 2008, 1033–1036.

- [111] FUJIVARA H. *Spectroscopic ellipsometry: Principles and applications*. London: John Wiley & Sons, 2007. ISBN 0-470-01608-6.
- [112] *Surface Analysis: Stylus Profilometry* [online]. 2015, [cit. 2015-07-12]. Dostupné z: <<https://www.bruker.com/products/surface-analysis/stylus-profilometry/dektak-xt/overview.html>>
- [113] *Spectroscopic Ellipsometers* [online]. 2015, [cit. 2015-07-12]. Dostupné z: <<http://www.horiba.com/scientific/products/ellipsometers/spectroscopic-ellipsometers/uvisel-2/uvisel-2-scientific-spectroscopic-ellipsometer-16101/>>
- [114] *Varian Cary 50 Series Spectrophotometer* [online]. 2015, [cit. 2015-07-12]. Dostupné z: <<http://www.nist.gov/ncnr/upload/E136uvvis.pdf>>
- [115] *Light sources for solar simulation* [online]. 2014, [cit. 2015-07-12]. Dostupné z: <<http://lot-qd.com/navi-main/products/light-lasers/solar-simulator/product/solar-simulators/>>
- [116] *Electrometer/High Resistance Meter* [online]. 2015, [cit. 2015-07-12]. Dostupné z: <<http://www.keithley.com/products/dcac/sensitive/lowcurrent/?mn=6517B>>
- [117] *1260 Impedance/gain-phase Analyzer* [online]. 2015, [cit. 2015-07-12]. Dostupné z: <<http://www.solartronanalytical.com/download/Model-1260A.pdf>>
- [118] *1296 Dielectric Interface* [online]. 2015, [cit. 2015-07-12]. Dostupné z: <<http://www.solartronanalytical.com/download/Model-1296A-Dielectric-Interface-System.pdf>>
- [119] FABREGAT-SANTIAGO, Francisco, GARCIA-BELMONTE, Germà, MORA-SERÓ, Iván and BISQUERT, Juan. Characterization of nanostructured hybrid and organic solar cells by impedance spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. Vol. 13, no. 20, p. 9083-9118. DOI 10.1039/c0cp02249g.
- [120] GARCIA-BELMONTE, Germà and BISQUERT, Juan. Open-circuit voltage limit caused by recombination through tail states in bulk heterojunction polymer-fullerene solar cells. *Applied Physics Letters*. 2010. Vol. 96, no. 11. DOI 10.1063/1.3358121.
- [121] RIPOLLES-SANCHIS, Teresa, RAGA, Sonia R., GUERRERO, Antonio, WELKER, Matthias, TURBIEZ, Mathieu, BISQUERT, Juan and GARCIA-BELMONTE, Germà. Molecular Electronic Coupling Controls Charge Recombination Kinetics in Organic Solar Cells of Low Bandgap Diketopyrrolopyrrole, Carbazole, and Thiophene Polymers. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces*. 2013. Vol. 117, no. 17, p. 8719-8726. DOI 10.1021/jp402751v.
- [122] GUERRERO, Antonio, RIPOLLES-SANCHIS, Teresa, GARCIA-BELMONTE, Germà, DÖRLING, Bernhard, AGHAMOHAMMADI, Mahdiah, BARRENA, Esther and CAMPOY-QUILES, Mariano. Interplay between fullerene surface coverage and contact selectivity of cathode interfaces in organic solar cells. *ACS Nano*. 2013. Vol. 7, no. 5, p. 4637-4646. DOI 10.1021/nn4014593.
- [123] KOVALENKO, Alexander, GUERRERO, Antonio and GARCIA-BELMONTE, Germà. Role of vertical segregation in semitransparent organic photovoltaics. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2015. Vol. 7, no. 2, p. 1234-1239. DOI 10.1021/am5071859.

- [124] ETXEBARRIA, Ikerne, GUERRERO, Antonio, ALBERO, Josep, GARCIA-BELMONTE, Germà, PALOMARES, Emilio and PACIOS, Roberto. Inverted vs standard PTB7: PC70BM organic photovoltaic devices. The benefit of highly selective and extracting contacts in device performance. *Organic Electronics*. 214. Vol. 15, no. 11, p. 2756-2762. DOI 10.1016/j.orgel.2014.08.008.
- [125] WANG, Tao, SCARRATT, Nicholas W., YI, Hunan, COLEMAN, Iain F., ZHANG, Yiwei, GRANT, Richard T., YAO, Jizhong, SKODA, Maximilian W. A., DUNBAR, Alan D. F., JONES, Richard A. L., IRAQI, Ahmed and LIDZEY, David G. Vertical stratification and its impact on device performance in a polycarbazole based copolymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015. Vol. 3, no. 16, p. 4007-4015. DOI 10.1039/c4tc02884h.
- [126] WALKER, Bright, TAMAYO, Arnold B., DANG, Xuan-dung, ZALAR, Peter, SEO, Jung Hwa, GARCIA, Andres, TANTIWIWAT, Mananya and NGUYEN, Thuc-quyen. Nanoscale Phase Separation and High Photovoltaic Efficiency in Solution-Processed, Small-Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials*. 2009. Vol. 19, no. 19, p. 3063-3069. DOI 10.1002/adfm.200900832.
- [127] LIU, Jianhua, WALKER, Bright, TAMAYO, Arnold, ZHANG, Yuan and NGUYEN, Thuc-quyen. Effects of Heteroatom Substitutions on the Crystal Structure, Film Formation, and Optoelectronic Properties of Diketopyrrolopyrrole-Based Materials. *Advanced Functional Materials*. 2013. Vol. 23, no. 1, p. 47-56. DOI 10.1002/adfm.201201599.
- [128] HOPPE, H, GLATZEL, T, NIGGEMANN, M, HINSCH, A, LUX-STEINER, M Ch and SARICIFTCI, N S. Kelvin probe force microscopy study on conjugated polymer/fullerene bulk heterojunction organic solar cells. *Nano letters*. 2005. Vol. 5, no. 2, p. 269.
- [129] BERGER, Rüdiger, DOMANSKI, Anna L. and WEBER, Stefan A.L. Electrical characterization of organic solar cell materials based on scanning force microscopy. *European Polymer Journal*. 2013. Vol. 49, no. 8, p. 1907-1915. DOI 10.1016/j.eurpolymj.2013.03.005.
- [130] SCHERER, Michael, SAIVE, Rebecca, DAUME, Dominik, KRÖGER, Michael and KOWALSKY, Wolfgang. Sample preparation for scanning Kelvin probe microscopy studies on cross sections of organic solar cells. *AIP Advances*. 2013. Vol. 3, no. 9, p. 092134-092134-5. DOI 10.1063/1.4824323.
- [131] KYAW, Aung Ko Ko, WANG, Dong Hwan, GUPTA, Vinay, ZHANG, Jie, CHAND, Suresh, BAZAN, Guillermo C. and HEEGER, Alan J. Efficient Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells with Inverted Structure. *Advanced Materials*. 2013. Vol. 25, no. 17, p. 2397-2402. DOI 10.1002/adma.201300295.
- [132] LIAO, Sh, JHUO, Hj, CHENG, Ys, GUPTA, V and CHEN, SA. A high performance inverted organic solar cell with a low band gap small molecule (p-DTS(FBTTh2)(2)) using a fullerene derivative-doped zinc oxide nanofilm modified with a fullerene-based self-assembled monolayer as the cathode. *Journal Of Materials Chemistry A*. 2015. Vol. 3, no. 45, p. 22599-22604. DOI 10.1039/c5ta05216e.

- [133] WANG, Yifan, BAI, Huitao and ZHAN, Xiaowei. Comparison of conventional and inverted structures in fullerene-free organic solar cells. *Journal of Energy Chemistry*. 2015. Vol. 24, no. 6, p. 744-749. DOI 10.1016/j.jechem.2015.10.002.
- [134] KYAW, Aung Ko Ko, WANG, Dong Hwan, GUPTA, Vinay, ZHANG, Jie, CHAND, Suresh, BAZAN, Guillermo C. and HEEGER, Alan J. Efficient Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells with Inverted Structure. *Advanced Materials*. 2013. Vol. 25, no. 17p. 2397-2402. DOI 10.1002/adma.201300295.
- [135] VALA, M., VYŇUCHAL, J., TOMAN, P., WEITER, M. and LUŇÁK, S. Novel, soluble diphenyl-diketo-pyrrolopyrroles: Experimental and theoretical study. *Dyes and Pigments*. 2010. Vol. 84, no. 2, p. 176-182. DOI 10.1016/j.dyepig.2009.07.014.
- [136] KUMAR, Ankit, LI, Gang, HONG, Ziruo and YANG, Yang. High efficiency polymer solar cells with vertically modulated nanoscale morphology. *Nanotechnology*. 2009. Vol. 20, no. 16, p. 165202. DOI 10.1088/0957-4484/20/16/165202.
- [137] CHI, Dan, QU, Shengchun, WANG, Zhanguo and WANG, Jizheng. High efficiency P3HT: PCBM solar cells with an inserted PCBM layer. *Journal of Materials Chemistry C*. 2014. Vol. 2, no. 22, p. 4383-4387. DOI 10.1039/c4tc00003j.
- [138] MAIBACH, Julia, ADERMANN, Torben, GLASER, Tobias, ECKSTEIN, Ralph, MANKEL, Eric, PUCCI, Annemarie, MLLEN, Klaus, LEMMER, Uli, HAMBURGER, Manuel, MAYER, Thomas and JAEGERMANN, Wolfram. Impact of processing on the chemical and electronic properties of phenyl-C 61 -butyric acid methyl ester. *Journal of Materials Chemistry C*. 2014. Vol. 2, no. 37, p. 7934-7942. DOI 10.1039/c4tc00769g.
- [139] KOVALENKO, A., STOYANOVA, D., POSPISIL, J., ZHIVKOV, I., FEKETE, L., KARASHANOVA, D., KRATOCHVÍLOVÁ, I., VALA, M. and WEITER, M. Morphology versus vertical phase segregation in solvent annealed small molecule bulk heterojunction organic solar cells. *International Journal of Photoenergy*. 2015. Vol. 2015. DOI 10.1155/2015/238981.
- [140] CHU, Chih-Wei, SHROTRIYA, Vishal, LI, Gang and YANG, Yang. Tuning acceptor energy level for efficient charge collection in copper-phthalocyanine-based organic solar cells. *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 88, no. 15. DOI 10.1063/1.2194207.
- [141] GUERRERO, Antonio, PFANNMÖLLER, Martin, KOVALENKO, Alexander, RIPOLES, Teresa S., HEIDARI, Hamed, BALS, Sara, KAUFMANN, Louis-Dominique, BISQUERT, Juan and GARCIA-BELMONTE, Germà. Nanoscale mapping by electron energy-loss spectroscopy reveals evolution of organic solar cell contact selectivity. *Organic Electronics*. 2015. Vol. 16, p. 227-233. DOI 10.1016/j.orgel.2014.11.007.
- [142] HOPPE, Harald and SARICIFTCI, Niyazi Serdar. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Journal of Materials Chemistry*. 2006. Vol. 16, no. 1, p. 45-61. DOI 10.1039/b510618b.
- [143] GUERRERO, Antonio, LOSER, Stephen, GARCIA-BELMONTE, Germà, BRUNS, Carson J, SMITH, Jeremy, MIYAUCHI, Hiroyuki, STUPP, Samuel I, BISQUERT, Juan and MARKS, Tobin J. Solution-processed small molecule: fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Physical chemistry chemical physics: PCCP*. 2013. Vol. 15, no. 39, p. 16456. DOI 10.1039/c3cp52363b.



- [144] GONZÁLEZ, Daniel Moseguí, KÖRSTGENS, Volker, YAO, Yuan, SONG, Lin, SANTORO, Gonzalo, ROTH, Stephan V. and MÜLLER-BUSCHBAUM, Peter. Improved Power Conversion Efficiency of P3HT:PCBM Organic Solar Cells by Strong Spin–Orbit Coupling-Induced Delayed Fluorescence. *Advanced Energy Materials*. 2015. DOI: 10.1002/aenm.201401770.
- [145] ZHANG, Wf, XU, Y, WANG, Ht, XU, Ch and YANG, Sf. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles induced magnetic field effect on efficiency enhancement of P3HT: PCBM bulk heterojunction polymer solar cells. *Solar Energy Materials And Solar Cells*. 2011. Vol. 95, no. 10, p. 2880-2885. DOI 10.1016/j.solmat.2011.06.005.
- [146] WANG, Kai, YI, Chao, LIU, Chang, HU, Xiaowen, CHUANG, Steven and GONG, Xiong. Effects of Magnetic Nanoparticles and External Magnetostatic Field on the Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells. *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. DOI 10.1038/srep09265.
- [147] MATHEW, Daliya S. and JUANG, Ruey-Shin. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*. 2007. Vol. 129, no. 1, p. 51-65. DOI 10.1016/j.cej.2006.11.001.
- [148] LEE, Sang-Yup and HARRIS, Michael T. Surface modification of magnetic nanoparticles capped by oleic acids: Characterization and colloidal stability in polar solvents. *Journal of Colloid And Interface Science*. 2006. Vol. 293, no. 2, p. 401-408. DOI 10.1016/j.jcis.2005.06.062.
- [149] CHEN, Shuang and LIU, Weimin. Oleic acid capped PbS nanoparticles: Synthesis, characterization and tribological properties. *Materials Chemistry and Physics*. 2006. Vol. 98, no. 1, p. 183-189. DOI 10.1016/j.matchemphys.2005.09.043.
- [150] BOUNDS, D.G., HINCHLIFFE, A., BARBER, M. A molecular orbital study of the effect of an external electric field on methanol. *Journal of Molecular Structure*. 1977. Vol. 37, no. 2, p. 283-288. DOI:10.1016/0022-2860(77)80092-6.
- [151] ZHAO, J., WANG, A., DAI, X., GREEN, M.A. and WENHAM, S.R. Improvements in silicon solar cell performance. In : *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. Publ by IEEE. 1992. p. 399-402. ISBN 0879426365.
- [152] BEHERA, C., CHOUDHARY, R. and DAS, Piyush. Size effect on electrical and magnetic properties of mechanically alloyed CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoferrite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2015. Vol. 26, no. 4, p. 2343-2356. DOI 10.1007/s10854-015-2690-3.
- [153] BISQUERT, J. Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer. *Journal Of Physical Chemistry B*. 2002. Vol. 106, no. 2, p. 325-333. DOI 10.1021/jp011941g.
- [154] GARCIA-BELMONTE, Germà, MUNAR, Antoni, BAREA, Eva M., BISQUERT, Juan, UGARTE, Irati and PACIOS, Roberto. Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy. *Organic Electronics*. 2008. Vol. 9, no. 5, p. 847-851. DOI 10.1016/j.orgel.2008.06.007.
- [155] BISQUERT, Juan, MORA-SERO, Iván, FABREGAT-SANTIAGO, Francisco. Diffusion-Recombination Impedance Model for Solar Cells with Disorder and Nonlinear

- Recombination. *ChemElectroChem*. 2014. Vol. 1, no. 1, p. 289-296 DOI: 10.1002/celc.201300091
- [156] MIKHENKO, Oleksandr V., BLOM, Paul W. M. and NGUYEN, Thuc-Quyen. Exciton diffusion in organic semiconductors. *Energy & Environmental Science*. 2015. Vol. 8, no. 7, p. 1867-1888. DOI 10.1039/c5ee00925a.
- [157] HUANG, Ye, KRAMER, Edward J, HEEGER, Alan J and BAZAN, Guillermo C. Bulk heterojunction solar cells: morphology and performance relationships. *Chemical reviews*. 2014. Vol. 114, no. 14, p. 7006. DOI 10.1021/cr400353v.
- [158] GUERRERO, Antonio, NÚRIA F. MONTCAÑA, Jon AJURIA, Ikerne ETXEBARRIA, Roberto PACIOS, Germà GARCIA-BELMONTE and Emilio PALOMARES. Charge carrier transport and contact selectivity limit the operation of PTB7-based organic solar cells of varying active layer thickness. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2013, 1(39), 12345 [cit. 2016-08-21]. DOI: 10.1039/c3ta12358h. ISSN 2050-7488.
- [159] A. K. GEIM and K. S. NOVOSELOV. The rise of graphene. *Nature Materials*. 2007. Vol. 6, no. 3, p. 183. DOI 10.1038/nmat1849.
- [160] FUGALLO, Giorgia, CEPPELOTTI, Andrea, PAULATTO, Lorenzo, LAZZERI, Michele, MARZARI, Nicola and MAURI, Francesco. Thermal conductivity of graphene and graphite: collective excitations and mean free paths. *Nano letters*. 2014. Vol. 14, no. 11, p. 6109. DOI: 10.1021/nl502059f.
- [161] BOLOTIN, K.I., SIKES, K.J., JIANG, Z., KLIMA, M., FUDENBERG, G., HONE, J., KIM, P. and STORMER, H.L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*. 2008. Vol. 146, no. 9, p. 351-355. DOI 10.1016/j.ssc.2008.02.024.
- [162] MARINHO, Bernardo, GHISLANDI, Marcos, TKALYA, Evgeniy, KONING, Cor E. and DE WITH, Gijsbertus. Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. *Powder technology*. 2012. Vol. 221, p. 351-358. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.01.024
- [163] SEAH, Choon-Ming, CHAI, Siang-Piao and MOHAMED, Abdul Rahman. Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals. *Carbon*. 2014. Vol. 70, p. 1-21. DOI 10.1016/j.carbon.2013.12.073.
- [164] WANG, Huaping and YU, Gui. 2016. Direct CVD Graphene Growth on Semiconductors and Dielectrics for Transfer-Free Device Fabrication. *Advanced Materials*. 2016. Vol. 28, no. 25, p. 4956-4975. DOI 10.1002/adma.201505123.
- [165] TANG, Bo and HU, Guoxin. 2014. Preparation of Few Layer Three-dimensional Graphene Networks by CVD for Energy Storage Applications. *Chemical Vapor Deposition*. 2014. Vol. 20, no. 1-2-3, p. 14-22. DOI 10.1002/cvde.201207052.
- [166] SUN, Ling and FUGETSU, Bunshi. Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Materials Letters*. 2013. Vol. 109, p. 207-210. DOI 10.1016/j.matlet.2013.07.072.
- [167] LEE, Da-Young, NA, Seok-In and KIM, Seok-Soon. Graphene oxide/PEDOT:PSS composite hole transport layer for efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells. *Nanoscale*. 2016. Vol. 8, no. 3, p. 1513-1522. DOI 10.1039/c5nr05271h.

- [168] YANG, Dong, ZHOU, Lingyu, CHEN, Lingcheng, ZHAO, Bin, ZHANG, Jian and LI, Can. Chemically modified graphene oxides as a hole transport layer in organic solar cells. *Chemical Communications*. 2012. Vol. 48, no. 65, p. 8078-8080. DOI 10.1039/c2cc33829g.
- [169] VENUGOPAL, Gunasekaran, KRISHNAMOORTHY, Karthikeyan, MOHAN, Rajneesh and KIM, Sang-Jae. An investigation of the electrical transport properties of graphene-oxide thin films. *Materials Chemistry and Physics*. 2011. Vol. 132, no. 1, p. 29-33. DOI 10.1016/j.matchemphys.2011.10.040.
- [170] CHEN, Wufeng, YAN, Lifeng and BANGAL, Prakriti R. Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon*. 2010. Vol. 48, no. 4, p. 1146-1152. DOI 10.1016/j.carbon.2009.11.037.
- [171] LIN, Yuze, MA, Lanchao, LI, Yongfang, LIU, Yunqi, ZHU, Daoben and ZHAN, Xiaowei. A Solution-Processable Small Molecule Based on Benzodithiophene and Diketopyrrolopyrrole for High-Performance Organic Solar Cells. *Advanced Energy Materials*. 2013. DOI 10.1002/aenm.201300181
- [172] GARCIA-BELMONTE, Germà, Antonio GUERRERO a Juan BISQUERT. Elucidating Operating Modes of Bulk-Heterojunction Solar Cells from Impedance Spectroscopy Analysis. *The journal of physical chemistry letters* [online]. 2013, 4(6), 877 [cit. 2016-08-22]. DOI: 10.1021/jz302064z.
- [173] LIU, Jun, DURSTOCK, Michael and DAI, Liming. Graphene oxide derivatives as hole- and electron-extraction layers for high-performance polymer solar cells. *Energy & Environmental Science*. 2014. Vol. 7, no. 4, p. 1297-1306. DOI 10.1039/c3ee42963f.
- [174] DAI, Liming. Functionalization of graphene for efficient energy conversion and storage. *Accounts of chemical research*. 2013. Vol. 46, no. 1, p. 31. DOI 10.1021/ar300122m.
- [175] PEI, Songfeng and CHENG, Hui-Ming. The reduction of graphene oxide. *Carbon*. 2012. Vol. 50, no. 9, p. 3210-3228. DOI 10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [176] SYGELLOU, Lamprini, PATERAKIS, Georgios, GALIOTIS, Costas and TASIS, Dimitrios. Work Function Tuning of Reduced Graphene Oxide Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016. Vol. 120, no. 1, p. 281-290. DOI 10.1021/acs.jpcc.5b09234.
- [177] GIURI, Antonella, Simona RELLA, Cosimino MALITESTA, et al. Synthesis of Reduced Graphite Oxide by a Novel Green Process Based on UV Light Irradiation. *Science of Advanced Materials*. 2015, 7(11), 2445-2451. DOI: 10.1166/sam.2015.2472.
- [178] JINGZHI SHANG, LIN MA, JIEWEI LI, WEI AI, TING YU and GAGIK G. GURZADYAN. The Origin of Fluorescence from Graphene Oxide. *Scientific Reports*. 2012. Vol. 2. DOI 10.1038/srep00792.
- [179] MALARD, L.M., M.A. PIMENTA, G. DRESSELHAUS a M.S. DRESSELHAUS. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*. 2009, 473(5-6), 51-87. DOI: 10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [180] PALANISELVAM, Thangavelu, AIYAPPA, Harshitha Barike and KURUNGOT, Sreekumar. An efficient oxygen reduction electrocatalyst from graphene by

- simultaneously generating pores and nitrogen doped active sites. *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22, no. 45, p. 23799-23805. DOI 10.1039/c2jm35128e.
- [181] CHATTERJEE, Snehaajyoti, Shrikanth GADAD a Tapas KUNDU. Atomic force microscopy. *Resonance* [online]. India: Springer-Verlag, 2010, 15(7), p. 622-642 [cit. 2016-08-22]. DOI: 10.1007/s12045-010-0047-z. ISSN 0971-8044.
- [182] MAKHSUD I. SAIDAMINOV, AHMED L. ABDELHADY, BANAVOTH MURALI, et al. High-quality bulk hybrid perovskite single crystals within minutes by inverse temperature crystallization. *Nature Communications* [online]. Nature Publishing Group, 2015, 6 [cit. 2016-08-22]. DOI: 10.1038/ncomms8586. ISSN 2041-1723.
- [183] PABLO DOCAMPO, JAMES M. BALL, MARIAM DARWICH, GILES E. EPERON and HENRY J. SNAITH. Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates. *Nature Communications*. 2013. Vol. 4. DOI 10.1038/ncomms3761.
- [184] D'INNOCENZO, Valerio, GRANCINI, Giulia, ALCOCER, Marcelo J, KANDADA, Ajay Ram, STRANKS, Samuel, LEE, Michael, LANZANI, Guglielmo, SNAITH, Henry and PETROZZA, Annamaria. Excitons versus free charges in organo-lead tri-halide perovskites. *Nature Communications*. 2014. Vol. 5, p. 3586. DOI 10.1038/ncomms4586.
- [185] NIE, W. et al. High-efficiency solution-processed perovskite solar cells with millimeter-scale grains. *Science*. 2015. Vol. 347, p. 522-525.
- [186] GUICHUAN XING, NRIPAN MATHEWS, SWEE SIEN LIM, et al. Low-temperature solution-processed wavelength-tunable perovskites for lasing. *Nature Materials* [online]. Nature Publishing Group, 2014, 13(5), 476 [cit. 2016-08-22]. DOI: 10.1038/nmat3911. ISSN 1476-1122.
- [187] ZHI-KUANG TAN, REZA SABERI MOGHADDAM, MAY LING LAI, et al. Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite. *Nature Nanotechnology* [online]. Nature Publishing Group, 2014 [cit. 2016-08-22]. DOI: 10.1038/nnano.2014.149. ISSN 1748-3387.
- [188] LETIAN DOU, YANG (MICHEAL) YANG, JINGBI YOU, ZIRUO HONG, WEI-HSUAN CHANG, GANG LI and YANG YANG. Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity. *Nature Communications*. 2014. Vol. 5. DOI 10.1038/ncomms6404.
- [189] CHEN, Yong-Siou, MANSER, Joseph S and KAMAT, Prashant V. All solution-processed lead halide perovskite-BiVO<sub>4</sub> tandem assembly for photolytic solar fuels production. *Journal of the American Chemical Society*. 2015. Vol. 137, no. 2, p. 974. DOI 10.1021/ja511739y.
- [190] XING, G. et al. Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>. *Science*. 2013. Vol. 342, no.6156, p. 344-347. DOI 10.1126/science.1243167.
- [191] NOH, Jun Hong, IM, Sang Hyuk, HEO, Jin Hyuck, MANDAL, Tarak N and SEOK, Sang Il. Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano letters*. 2013. Vol. 13, no. 4, p. 1764. DOI 10.1021/nl400349b.

- [192] ZOHAR, Arava, KEDEM, Nir, LEVINE, Igal, ZOHAR, Dorin, VILAN, Ayelet, EHRE, David, HODES, Gary and CAHEN, David. Impedance Spectroscopic Indication for Solid State Electrochemical Reaction in  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{PbI}_3$  Films. *The journal of physical chemistry letters*. 2016. Vol. 7, no. 1, p. 191. DOI 10.1021/acs.jpcclett.5b02618.
- [193] GUERRERO, Antonio, Germà GARCIA-BELMONTE, Ivan MORA-SERO, Juan BISQUERT, Yong Soo KANG, T. Jesper JACOBSSON, Juan-Pablo CORREA-BAENA a Anders HAGFELDT. Properties of Contact and Bulk Impedances in Hybrid Lead Halide Perovskite Solar Cells Including Inductive Loop Elements. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2016, 120(15), 8023-8032 [cit. 2016-08-22]. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01728. ISSN 1932-7447.
- [194] ITAGAKI, Masayuki, KOBARI, Nao, YOTSUDA, Sachiko, WATANABE, Kunihiro, KINOSHITA, Shinichi and UE, Makoto. LiCoO<sub>2</sub> electrode/electrolyte interface of Li-ion rechargeable batteries investigated by in situ electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*. 2005. Vol. 148, p. 78-84. DOI 10.1016/j.jpowsour.2005.02.007.
- [195] SHI, D. et al. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals. *Science*. 2015. Vol. 347, p. 519-522. DOI 10.1126/science.aaa2725.
- [196] MORA-SERÓ, Ivan, Juan BISQUERT, Francisco FABREGAT-SANTIAGO, et al. Implications of the negative capacitance observed at forward bias in nanocomposite and polycrystalline solar cells. *Nano letters* [online]. 2006, 6(4), 640 [cit. 2016-08-22]. ISSN 1530-6984.
- [197] EAMES, Christopher; FROST, Jarvist M.; BARNES, Piers R. F.; O'REGAN, Brian C.; WALSH; Aron and ISLAM, M. Saiful. Ionic transport in hybrid lead iodide perovskite solar cells. *Nature Communications* [online]. Nature Publishing Group, 2015, 6 [cit. 2016-08-22]. DOI: 10.1038/ncomms8497. ISSN 2041-1723.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

### Zkratky

A	akceptor elektronů
Al	hliník (Aluminium)
Au	zlato (aurum)
BHJ	objemový heteropřechod (Bulk Heterojunction)
Br	brom (Bromum)
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	methyلامonium
C <sub>60</sub>	fulleren obsahující 60 atomů uhlíku
CdTe	tellurid kadmia
CHCl <sub>3</sub>	chloroform
CIS/CIGS	směs mědi, india, gallia a selenidu (Copper Indium Gallium Selenide)
CO <sub>2</sub>	oxid uhličitý
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	směs oxidu kobaltnatého a oxidu železitého, CoO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CPE	prvky konstantní fáze (Constant-Phase Elements)
C-V	kapacitně-napěťová
D	donor elektronů
DOD	kapka na vyžádání (Drop/Droplet On Demand)
DPP	diketopyrrolopyrrol
EPBT	návratnost procesu (Energy Payback Time)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	směs oxidu železnatého a oxidu železitého, FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
FV	fotovoltaika/fotovoltaický
GaAs	arsenid gallia
GO	oxid grafenu (Graphene Oxide)
HOMO	nejvyšší obsazený molekulový orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
HTL	vrstva pro přenos děr (Hole Transport Layer)
ITO	směsný oxid india a cínu (Indium Tin Oxide)
IS	impedanční spektroskopie
LCA	analýza životního cyklu (Life Cycle Assessment)
LUMO	nejnižší neobsazený molekulový orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MA <sup>+</sup>	methyلامonium, CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
MAPbBr <sub>3</sub>	bromid methyلامonium-olovnatý (perovskit halogenidu olova)
MNPs	magnetické nanočástice (Magnetic Nanoparticles)
MS	Mott-Schottky
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	směs oxidu nikelnatého a oxidu železitého, NiO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
NPs	nanočástice (Nanoparticles)
OSC	organický solární článek (Organic Solar Cell)
OLED	organická dioda emitující světlo (Organic Light-Emitting Diode)
Pb	olovo (Plumbum)
PC <sub>60</sub> BM	[6,6]-fenyl-C61-methylester kyseliny máselné
PC <sub>70</sub> BM	[6,6]-fenyl-C71-methylester kyseliny máselné
PEDOT:PSS	směs poly(3,4-ethyldioxythiofenu) a polystyrensulfonátu
RC	odpor-kondenzátor
R2R	kontinuální rotační nanášení (Roll-to-Roll)

rGO	redukovaný oxid grafenu (reduced Graphene Oxide)
rGO_Ch	oxid grafenu redukovaný chemickou cestou
rGO_Th	oxid grafenu redukovaný žiháním
rGO_UV	oxid grafenu redukovaný UV zářením
RLC	odpor-kondenzátor-cívka
SVT	ošetřený v parách rozpouštědlem (Solvent Annealing Treatment)
TC <sub>60</sub> BM	[6,6]-thienyl-C61-methylester kyseliny máselné
ThA	tepelně ošetřený (Thermal Annealing)
THF	tetrahydrofuran
UV	ultrafialová oblast (Ultraviolet)
V-A	volt-ampérová
VIS	viditelná oblast (Visible)
VMP	vnější magnetické pole
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	směs oxidu zinečnatého a oxidu železitého, ZnO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

## Symbols

$B$	susceptance
$B_C$	kapacitní susceptance
$B_L$	induktivní susceptance
$B_m$	indukce magnetického pole
$B_s$	sériová susceptance
$B_p$	paralelní susceptance
$c$	rychlost světla ve vakuu, $c = 3 \cdot 10^8$ m/s
$C$	kapacita (kapacitance)
$C'$	reálná složka komplexní kapacity
$C''$	imaginární složka komplexní kapacity
$C_g$	geometrická kapacita
$C_n$	kapacita objemu
$C_p'$	reálná složka paralelní kapacity
$C_s'$	reálná složka sériové kapacity
$d$	tloušťka difúzní vrstvy
$D_e$	difuzivita elektronů
$\varepsilon$	komplexní permitivita
$\varepsilon_0$	permitivita vakua
$E_F$	Fermiho hladina
$E_g$	šířka zakázaného pásu
$E_{\text{input}}$	energetické vstupy v průběhu životního cyklu
$\varepsilon_r$	relativní permitivita (dielektrická konstanta daného materiálu)
$E_{\text{saved}}$	roční úspory energie
$E_{\text{vac}}$	energie vakua
$f$	frekvence
$F$	intenzita elektrického pole
$FF$	faktor plnění (Fill Factor)
$\varphi_Y$	fázový posuv mezi reálnou (konduktance) a imaginární (susceptance) složkou, fázový posuv admittance

$\varphi, \varphi_z$	fázový posuv mezi reálnou (rezistance) a imaginární (reaktance) složkou, fázový posuv impedance
$G$	vodivost (konduktance)
$G_s$	sériová vodivost (sériová konduktance)
$G_{SH}$	paralelní vodivost solárního článku
$G_p$	paralelní vodivost (paralelní konduktance)
$h$	Planckova konstanta, $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
$H$	intenzita magnetického pole
$i$	imaginární jednotka, $i = \sqrt{-1}$
$I$	elektrický proud
$i_D$	Maxwellův (posuvný) proud
$I_D$	diodový proud (proud za tmy)
$I_m$	amplituda proudu
$I_{MAX}$	maximální proud
$I_{PH}$	fotoindukovaný proud
$I_S$	saturační proud
$I_{SC}$	elektrický proud nakrátko při nulovém napětí (Short Circuit)
$I_{SH}$	svodový proud
$j_{SC}$	proudová hustota proudu nakrátko
$k_B$	Boltzmanova konstanta, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
$\lambda$	vlnová délka
$l$	vzdálenost elektrod
$L$	indukčnost (induktance)
$l_c$	délka cívky
$L_1$	indukčnost odpovídající rychlým iontům $\text{Br}^-$
$L_2$	indukčnost odpovídající pomalým iontům $\text{MA}^+$
$M(\lambda)$	spektrální hustota dopadajícího elektromagnetického záření
$\mu$	pohyblivost nosičů náboje
$\mu_e$	pohyblivost elektronů
$\mu_{h1}$	pohyblivost děr v tepelně neošetřeném DPP(TBFu) <sub>2</sub>
$\mu_{h2}$	pohyblivost děr tepelně ošetřeného DPP(TBFu) <sub>2</sub>
$\mu_m$	permeabilita
$n$	faktor ideality diody
$\eta$	účinnost přeměny energie záření solárního článku na energii elektrickou
$N_A$	koncentrace akceptorových atomů
$N_v$	efektivní hustota stavů ve valenčním pásu
$\omega$	úhlový kmitočet, úhlová frekvence
$\omega_0$	rezonanční frekvence, při které platí $ X_C  =  X_L $
$\pi$	Ludolfovo číslo, $\pi = 3,14159265 \dots$
$P_0$	výkon záření dopadajícího na solární článek
$P_{MAX}$	maximální výkon získávaný z článku
$PCE$	účinnost konverze (Power Conversion Efficiency)
$q$	elementární náboj
$R$	odpor (rezistance)
$\rho$	hustota dipólového náboje
$R_p$	paralelní rezistance (odpor v paralelním modelu zapojení)



$R_{\text{rec}}$	odpor objemu (rekombinační odpor)
$R_s$	sériová rezistance (odpor v sériovém modelu zapojení)
$R_S$	sériový odpor solárního článku
$R_{\text{SH}}$	paralelní odpor solárního článku (Shunt Resistor)
$R_t$	odpor stojící za transportem náboje na rozhraní
$S$	aktivní plocha
$t$	čas
$T$	absolutní teplota
$\tau_d$	difúzní čas (Transit time)
$\tau_n$	efektivní doba života nosičů náboje (Effective lifetime)
$V$	napětí (Voltage)
$V_{\text{fb}}$	tzv. „flat-band“ potenciál, tj. potenciál, při kterém se vyrovnávají pásy
$V_d$	difúzní potenciál
$V_m$	amplituda napětí
$V_{\text{MAX}}$	maximální napětí
$V_{\text{OC}}$	napětí naprázdno při nulovém proudu (Open Circuit)
$W_D$	šířka ochuzené oblasti
$X$	reaktance
$X_C$	kapacitní reaktance
$X_L$	induktivní reaktance
$X_p$	paralelní reaktance
$X_s$	sériová reaktance
$Y$	admittance
$Z$	impedance

## 8 SEZNAM PUBLIKACÍ A AKTIVIT

### Články publikované v impaktovaných časopisech:

KOVALENKO, A.; ZHIVKOV, I.; HEINRICHOVÁ, P.; POSPÍŠIL, J.; HONOVÁ, J.; VALA, M.; WEITER, M. Reducing Recombination Processes in the Inverted Solution Processed Small Molecule Solar Cells by the Inserted Fullerene Cathode. *IEEE Journal of Photovoltaics*, **2016**. ISSN: 2156-3381.

POSPÍŠIL, J.; SCHMIEDOVÁ, V.; ZMEŠKAL, O.; ČERNÝ, J. Study of Optical and Electrical Properties of Organic Thin Films for Photovoltaic Applications. *Materials Science (Medžiagotyra)*, **2015**, vol. 21, no. 3, p. 333-338. ISSN: 2029-7289.

KOVALENKO, A.; STOYANOVA, D.; POSPÍŠIL, J.; ZHIVKOV, I.; FEKETE, L.; KARASHANOVA, D.; KRATOCHVÍLOVÁ, I.; VALA, M.; WEITER, M. Morphology versus Vertical Phase Segregation in Solvent Annealed Small Molecule Bulk Heterojunction Organic Solar Cells. *International Journal Of Photoenergy*, **2015**, vol. 2015, no. 2015, p. 1-8. ISSN: 1110-662X.

### Články publikované v indexovaných časopisech:

POSPÍŠIL, J.; SCHMIEDOVÁ, V.; ZMEŠKAL, O.; VRETENÁR, V.; KOTRUSZ, P. Electrical Properties of Graphene Oxide Layers Prepared by Material Inkjet Printing. *Key Engineering Materials (print)*, **2015**, vol. 674, no. 2016, p. 109-114. ISSN: 1013-9826.

FLORIÁN, P.; POSPÍŠIL, J.; ZMEŠKAL, O. Simple Method for Determination of Type Charge Carriers in Semiconductors. *Czech Chemical Society Symposium Series*, **2015**, vol. 13, no. 2. ISSN: 2336-7210.

SCHMIEDOVÁ, V.; POSPÍŠIL, J.; ZMEŠKAL, O.; VRETENÁR, V. Optical Characterization of Graphene Oxide Films by Spectroscopic Ellipsometry. *Czech Chemical Society Symposium Series*, **2015**, vol. 13, no. 2. ISSN: 2336-7210.

### Další publikace a konferenční příspěvky:

POSPÍŠIL, J.; KOVALENKO, A.; SCHMIEDOVÁ, V.; ZMEŠKAL, O.; VRETENÁR, V.; NESPUŘEK, S.; WEITER, M. Photovoltaic Cells with a Hole-Extracting Graphene Oxide Layer Prepared by Material Inkjet Printing. Paetum, Itálie (**2016**).

ZMEŠKAL, O.; SCHMIEDOVÁ, V.; POSPÍŠIL, J.; ČERNÝ, J. Studium optických vlastností tenkých vrstev připravených materiálovým tiskem. In *Wood, Pulp & Paper, Polygrafia Academica 2014*. Bratislava: FCHPT STU, **2014**. s. 57-63. ISBN: 9788089597161.

ZMEŠKAL, O.; POSPÍŠIL, J.; ALTŠMÍD, J.; NESPUŘEK, S. Barrier Properties of Printed Composite Zinc-Phthalocyanine/Fullerene Sandwiched between Indium Tin Oxide and Aluminium Electrodes. *International Journal of Information and Electronics Engineering*, **2013**, roč. 377, č. 1, s. 156-160. ISSN: 2010-3719.

POSPÍŠIL, J.; SIONOVÁ, M.; ZMEŠKAL, O. *Study of Impedance Characteristics of Printed Composite Zn-phthalocyanine/PCBM layers*. Grenoble, France: Minatec, **2013**. s. 1-2.

ZMEŠKAL, O.; DZIK, P.; POSPÍŠIL, J.; ŠEDINA, M. *AC and DC Characterization of Gap and Sandwich Structures Based on ZnPc/PCBM Composite*. International Conference on Recent Trends in Advanced Materials ICRAM- 2012. Vellore, India: VIT University, **2012**. s. 227-227.